

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Hornicko – geologická fakulta
Institut hornického inženýrství a bezpečnosti

**VYUŽITÍ DOPROVODNÝCH SUROVIN PŘI TĚŽBĚ
HNĚDÉHO UHLÍ PRO VÝROBU MINERÁLNÍCH
PIGMENTŮ**

Školitel : Doc. Ing. Jiří Botula, Ph.D.

Ostrava 2009

Ing. Kateřina Novotná

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou disertační práci vypracovala samostatně a uvedla všechny použité prameny.

V Ostravě dne :

Ing. Kateřina Novotná

Tímto bych chtěla poděkovat Doc. Ing. Jiřímu Botulovi, Ph.D. a laborantkám oddělení Úpravy nerostných surovin za veškerou pomoc a cenné rady, které mi poskytli v průběhu vypracovávání disertační práce.

Abstrakt

Práce se zabývá možnostmi využití doprovodných surovin vzniklých při těžbě hnědého uhlí na území Sokolovské hnědouhelné pánve. Vybrané suroviny (bolusy a okry) byly sledovány z hlediska jejich aplikace, zejména jejich využitím jako minerálního pigmentu a dále různými způsoby získávání oxidu titaničitého ve formě anatasu z odpadů po přípravě minerálních pigmentů.

Výsledkem experimentálních prací bylo optimální nastavení parametrů hydrocyklonu pro přípravu přírodních minerálních pigmentů z okrové a bolusové suroviny. V dalších experimentech bylo ověřeno použití různých úpravnických metod (elektrostatické, magnetické a flotační rozduřování), chemických metod (loužení) a jejich kombinací pro možné získání minerálu anatasu z odpadu po hydraulické úpravě.

Klíčová slova: pigment, bolus, okr, anatas, rozduřování, hydrocyklon, aplikace

Abstract

The thesis is engaged in possibilities of utilization of accompanying raw materials which arise from brown coal mining from area of brown coal field of Sokolov. Selected raw materials (bolus, ochre) were monitored in term of their application, mainly their utilization as mineral pigment and then various ways of extracting of titanium dioxide as anatase from wastes from mineral pigments preparation.

The result of experimental works was optimal parameter setting of hydrocyclone for preparation of natural mineral pigments from ochre and bolus raw materials. At further experiments there was attested utilization of various preparation methods (electrostatic, magnetic and flotation separation), chemical methods (leaching) and their combination for potential extraction of mineral of anatase from wastes after hydraulic treatment.

Keywords: pigment, bolus, ochre, anatase, separation, hydrocyclone, application

Obsah

1. ÚVOD A CÍL PRÁCE	3
2. MINERÁLNÍ PIGMENTY A MOŽNOSTI JEJICH VYUŽITÍ.....	4
2.1. Pigmenty a jejich charakteristika	4
2.2. Přírodní železité pigmenty	10
2.3. Přírodní Ti pigmenty	17
2.4. Aplikace minerálních pigmentů ve stavebnictví a průmyslu	22
3. CHARAKTERISTIKA LOŽISKA MINERÁLÍCH PIGMENTŮ HOŘENEC	24
4. MOŽNOSTI VYUŽITÍ MATERIÁLU Z LOŽISKA HOŘENEC	33
4.1. Vybrané fyzikální vlastnosti minerálních složek pigmentů	35
4.2. Technologie úpravy a výroby pigmentů.....	36
4.2.1. Možnosti výroby železitých pigmentů.....	36
4.2.2. Možnosti výroby Ti pigmentů	38
4.3. Návrh komplexního zpracování suroviny z lokality Hořenec.....	41
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
5.1. Příprava Fe pigmentů	42
5.1.1. Hydrocyklony a jejich použití.....	42
5.1.2. Laboratorní zkoušky hydraulické úpravy	47
5.1.3. Dílčí závěr	83
5.2. Příprava Ti pigmentů.....	84
5.2.1. Rozdružování v magnetickém poli	84
5.2.2. Flotace.....	91
5.2.3. Rozdružování v elektrostatickém poli	99
5.2.4. Chemická úprava	106
5.2.5. Kombinovaná úprava	113
5.3. Aplikační zkoušky Fe pigmentů.....	118
5.3.1. Použití pigmentu pro barvení betonu	118
5.3.2. Použití pigmentu pro barvení plastických hmot	122
6. ZÁVĚR	124
7. Seznam použité literatury	125

8. Seznam vlastních publikací	128
9. Seznam obrázků a grafů	129
10. Seznam tabulek	132

1. ÚVOD A CÍL PRÁCE

Při těžbě hnědého uhlí na území Severočeské hnědouhelné pánve a v jejím okolí můžeme nalézt také netradiční doprovodné suroviny, a to zejména akumulace hornin sedimentárního původu. Jejich složení ukazuje na možnost jejich využití v průmyslu, zejména pro výrobu přírodních minerálních pigmentů.

Tyto suroviny se nalézají na řadě míst Chomutovska, Podbořanska a v okolí Bíliny a jsou velmi perspektivní pro výrobu přírodních minerálních pigmentů v barvách od žluté, přes červenou až po zelenou. Vyskytují se především v horninových tělesech, obsahujících rozložením i přepravené tuftické horniny se zvýšenými obsahy Fe_2O_3 (ve formě goethitu nebo hematitu), TiO_2 (ve formě anatasu), popřípadě seladonitu, který je bohatý na Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Pigmenty na bázi oxidů či dehydratovaných oxidů se vyznačují zejména ekologicky bezproblémovou výrobou bez použití chemických látek a také ekologicky nezávadnými produkty. Jejich dalšími důležitými technologickými vlastnostmi jsou zejména světlostálost, odolnost vůči UV záření, vysoká kryvost apod.

Spotřeba pigmentů Ti a Fe v posledních letech neustále roste. Nejširší použití železitých pigmentů je ve stavebnictví (barvení stavebních hmot). Další významnou aplikací je výroba nátěrových hmot, barvení plastických hmot nebo použití např. v hutním průmyslu. Pigmenty na bázi Ti se používají nejčastěji při výrobě nátěrových hmot, ale také ve farmaceutickém nebo kosmetickém průmyslu.

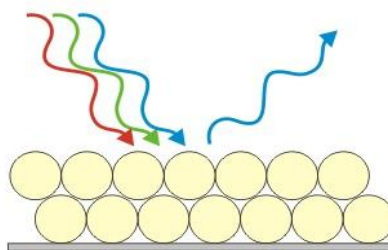
Cíle :

- Nalezení vhodné metody úpravy suroviny pro získání pigmentů na bázi železa.
- Nalezení vhodné metody úpravy odpadů po přípravě pigmentů na bázi železa pro získání pigmentů na bázi oxidu titaničitého.

2. MINERÁLNÍ PIGMENTY A MOŽNOSTI JEJICH VYUŽITÍ

2.1. Pigmenty a jejich charakteristika

Jako pigmenty se označují barevné sloučeniny, které jsou na rozdíl od barviv nerozpustné ve vodě a pojivech. Pigment je materiál, který mění barvu odráženého světla, což je způsobeno selektivním pohlcováním určitých vlnových délek. Výsledná barva je dána spektrem odražených vlnových délek světla (obrázek 1). Jde obvykle o velmi jemnozrnné hmoty s velikostí částic od 0,2 do 10 μm . [7]

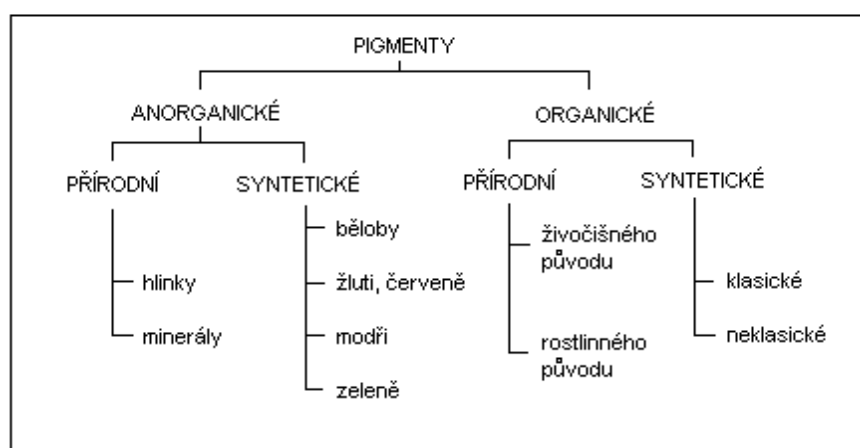


Obrázek 1 Vznik barvy odražením specifických vlnových délek světla [27]

V zásadě pigmenty dělíme na dvě velké skupiny, anorganické a pigmenty organického původu, uvedené na obrázku 2. V rámci těchto dvou skupin pak rozlišujeme pigmenty přírodní a umělé. Přírodní anorganické pigmenty se získávají úpravou přírodních surovin, nejčastěji minerálního původu (většinou mletím, plavením a sušením přírodního materiálu), umělé pak chemickými procesy (srážením z vodných roztoků nebo žíháním, tavením, případně spalováním). Za organické pigmenty považujeme také tzv. barevné laky, které se připravují vysrážením přírodních organických barviv na anorganickém substrátu.

Barevnost látek je určena absorpcí a odrazem záření ve viditelné části spektra. Je vyvolána přítomností chromoforů, mezi které patří v případě anorganických pigmentů ionty přechodných kovů (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Cr) a v případě organických barviv násobné vazby. Barevnost v anorganických pigmentech zvyšuje přítomnost síry a kyslíku. [27]

Jednou z nejdůležitějších vlastností pigmentů je krycí mohutnost pigmentu, která charakterizuje schopnost pigmentu zakrýt barvu podkladu. Krycí mohutnost pigmentu závisí na jeho indexu lomu, přesněji na rozdílu mezi indexem lomu pigmentu a pojiva a je tím větší, čím je tento rozdíl větší. Pro každý pigment existuje navíc optimální velikost zrna, pro kterou je kryvost nejvyšší. Obecně platí, že hrubozrnné pigmenty (nad 10 μm) získávají třením větší kryvost. Zmenšování velikosti zrna pod velikost srovnatelnou s vlnovou délkou viditelného světla se kryvost opět zmenšuje.



Obrázek 2 Rozdělení pigmentů podle původu

První využití pigmentů a barviv lidstvem se datuje do doby kamenné. Člověk tehdy využíval snadno dostupné pigmenty (grafit, okry a červeně na bázi oxidů železa, různě zbarvené hlíny). Jejich konkrétní využití je však nejisté, snad pro estetické a rituální účely. Přehled přírodních minerálních pigmentů v různých barevných variantách je uveden v tabulce 4.

Z rané lidské historie jsou pravděpodobně nejznámějším příkladem jeskynní malby v Lascaux ve Francii a Altamiře ve Španělsku, namalované s použitím dřevěného uhlí a barevných hlinek - okrů. Jejich vznik se klade do období končící starší doby kamenné. [27]

Přírodní hydratované a nehydratované oxidy trojmocného železa se jako pigmenty používaly už ve starší době kamenné. Jejich umělá výroba byla známa již

před naším letopočtem. Odstín železitého pigmentu závisí na stupni hydratace. Bezvodý oxid železitý je tmavě hnědočervený a zcela hydratovaný pak žlutý. Jde o velmi stálé pigmenty s vysokou kryvostí, reagující pouze s koncentrovanými kyselinami, jsou netoxické. [16]

Na našem území jsou známy nálezy červeného hematitového prášku v okolí paleolitických ohnišť na vrchu Landek v Ostravě, jejichž stáří je 21 až 23 tisíc let.

Největší rozvoj použití pigmentů a barviv nastal díky průmyslové a technické revoluci v 19. století. Pochopení základních fyzikálních zákonitostí a prudký rozvoj chemie umožnily jednak využívání stále širšího spektra barviv, navíc se rozšiřovala i poptávka v různých průmyslových odvětvích (ochrana kovů proti korozi, výroba papíru, plastů aj.).

V tabulce 1 je uveden orientační přehled světové produkce železitých přírodních minerálních pigmentů v letech 2002 až 2007. V tabulkách 2 a 3 jsou uvedeny orientační přehledy produkce TiO_2 ve formě ilmenitu a rutilu v letech 2002 – 2006. [14]

Příčinami rozšířeného použití těchto přírodních barviv jsou kromě příznivých cenových relací především jejich vlastnosti jako chemická a termická stabilita, inertnost vůči pojivům nebo také velmi významná ekologická bezproblémovost jejich výroby a použití.

Vlastnosti přírodních minerálních barviv je možno dále zlepšovat termickou stabilizací minerálů, při níž se dosahuje výraznějších a stabilnějších barevných odstínů.

Tabulka 1 *Přehled produkce přírodních železitých minerálních pigmentů v letech 2002 – 2007 (v tunách) [14]*

Stát	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Rakousko	5,000	5,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Brazílie	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Kypr	8,200	11,900	12,000	12,000	12,000	12,000
Francie	1,000	2,500	2,500	2,500	2,791	2,800
Německo	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Guatemala	35,226	2,276	2,823	11,268	7,341	7,000
Honduras	17,000	17,000	17,363	17,000	17,000	17,000
Indie	360,000	365,000	360,000	360,000	360,000	360,000
Iran	2,300	2,300	2,500	2,500	2,600	2,600
Itálie	500	500	500	500	500	500
Pákistán	5,000	5,000	5,000	5,500	5,500	6,000
Paraguay	300	250	250	250	250	250
Jižní Afrika	252	764	512	510	590	232
Španělsko	140,000	174,153	138,050	140,000	140,000	140,000
Turecko	200,000	200,000	230,000	280,000	206,000	260,000

Tabulka 2 *Přehled produkce TiO_2 ve formě ilmenitu v letech 2002 – 2006 (v tunách)* [14]

Stát	2002	2003	2004	2005	2006
Austrálie	1,956,000	2,063,000	1,965,000	2,080,000	2,367,000
Brazílie	177,027	120,160	133,000	127,142	130,000
Čína	750,000	800,000	840,000	900,000	1,000,000
Egypt	125,000	125,000	125,000	125,000	125,000
Indie	460,000	500,000	520,000	550,00	580,000
Kazachstán	-	9,300	11,670	10,000	25,000
Malajsie	106,046	95,148	61,471	38,196	35,000
Norsko	750,000	840,000	860,000	860,000	850,000
Ukrajina	512,400	420,500	370,000	375,000	470,000
USA	400,000	500,000	500,000	500,000	500,000
Vietnam	170,000	310,000	550,000	520,000	600,000

Tabulka 3 *Přehled produkce TiO_2 ve formě rutilu v letech 2002 – 2006 (v tunách)* [14]

Stát	2002	2003	2004	2005	2006
Austrálie	218,000	173,000	162,000	177,000	233,000
Brazílie	1,878	2,303	2,117	2,069	2,100
Indie	18,000	18,000	19,000	19,000	19,000
Jižní Afrika	138,000	108,000	110,000	115,000	123,000
Ukrajina	70,000	60,000	60,000	60,000	60,000

Tabulka 4 *Přehled přírodních minerálních pigmentů* [13]

barva	pigment	původ (způsob úpravy)
BÍLÉ PIGMENTY	barytová běloba	úprava barytu BaSO_4
	bílé hlínky	zvětralé živcové horniny
	přírodní křída	CaCO_3
	titanová běloba	TiO_2 - úprava ilmenitu FeTiO_3 , anatasu nebo rutilu
ŽLUTÉ PIGMENTY	auripigment	As_2S_3
	žlutý okr	přírodní hydratované oxidy Fe, zejména goethit FeO(OH) a limonit $\text{FeO(OH)} \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	siena přírodní a pálená	od okru se liší obsahem MnO_2 a vyšším obsahem limonitu
ČERVENÉ PIGMENTY	rumělka	HgS – mechanická úprava cinabaritu
	realgar	As_2S_3
	suřík	Pb_3O_4
	červené okry	směs hydratovaných i bezvodých oxidů železa s křemičitanem hlinitým
HNĚDÉ PIGMENTY	hnědé okry	podobné složení jako žluté a červené okry
MODRÉ A ZELENÉ PIGMENTY	azurit	$\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$
	přírodní ultramarín	malachit
	zelená hlínka	úprava glaukonitu a seladonitu
ČERNÉ PIGMENTY	grafitová čern	úprava grafitu
	železitá čern	úprava magnetitu

2.2. Přírodní železité pigmenty

Železo je nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi. Je také hojně zastoupen i ve vesmíru. Lidstvu je znám již od pravěku. Díky velmi hojnému výskytu v přírodě má železo všestranné využití zejména při výrobě slitin a také pro výrobu většiny základních technických prostředků používaných člověkem. Velmi významné jsou také jeho sloučeniny, ať už jde o anorganické, organické nebo komplexní. Železo je také velmi významným biogenním prvkem, v organismu se podílí na přenášení kyslíku k buňkám a tím umožňuje život mnoha organismů na naší planetě.

Železo je poměrně měkký, světle šedý až bílý, ferromagnetický kov s malou odolností proti korozi. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin v mnoha rudách, které mohou být průmyslově využity k jeho výrobě. Nejčastěji se vyskytuje ve formě oxidů a uhličitánů. Z nejznámějších lze jmenovat hematit (krevel) Fe_2O_3 na obrázku 4, magnetit Fe_3O_4 , limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ na obrázku 6, ilmenit FeTiO_3 na obrázku 5 nebo siderit FeCO_3 na obrázku 3. Hlinky s vyšším podílem hematitu mají červenou barvu (bolusy), kdežto vyšší podíl goethitu mají okry. Původ a typy rud železa uvádí tabulka 5. [10]

Největšími producenty rud železa jsou v současnosti Čína, Brazílie, Austrálie, Indie a Rusko. Největšími producenty minerálních železitých pigmentů jsou Indie, Španělsko, Honduras, Kypr a Pákistán. [30]



Obrázek 3 *Siderit* [31]



Obrázek 4 *Hematit* [31]



Obrázek 5 *Ilmenit* [31]



Obrázek 6 *Goethit* [31]

Tabulka 5 *Původ a typy železných rud* [30]

typ	tvar	užitkové minerály	obsah kovu	příklady svět	příklady ČR
metamorfovaná	raně proterozoická ložiska, rytmicky se střídají pásy křemene a rudy	hematit, magnetit	20-40 %, max. 65 %	Krivoy Rog (Ukrajina), Kursk (Rusko), Mesabi Range (USA), Pilbara (Austrálie), Itabira (Brazílie)	Švagrov
sedimentární (oolitický) páskované železné rudy (BIF)	vrstvy, plástve, čočky vzniklé chemogenní sedimentací v příbřežních faciích moří	goethit, hematit, magnetit, siderit, chamozit	23-50 %	Kerč (Ukrajina), Lotrinsko (Francie), Birmingham (Alabama, USA), Wabana (Kanada)	Ejpvovice, Mníšek pod Brdy, Nučice, Chrstenice, Zdice
magmatický a) protomagm. Fe-Ti-V b) hystermagm. magnetit-apatit c) hystermagm. Ti-Fe	a) magnetitové horizonty b) desky a čočky v alkalických horninách c) v anortozitech, gabrech, noritech	magnetit, hematit	55-70 % s P	a) bushveldský masív (JAR) b) Kirunavaara, Gellivaara (Švédsko) c) Tellnes (Norsko), Allard Lake (Quebec, Kanada)	
skarnový	polohy, čočky, hnízda na styku karbonátů a silikátových hornin	magnetit, hematit	25-70 % ~ 2 % S	Gora Magnitnaja (Rusko), Sokolovskoje (Kazachstán), Iron Springs (USA)	Měděnec, Přísečnice, Kovářská, Vlastějovice, Malešov, Hraničná

typ	tvar	užitkové minerály	obsah kovu	příklady svět	příklady ČR
hydrotermální (metasomatický)	žíly a metasomatické čočky	siderit, méně hematit a magnetit	až 60 %	Železník, Nižná Slaná, Rudňany (Slovensko), Rudabánya (Maďarsko), Erzberg (Rakousko)	
Fe- rudy spjaté s karbonatity (magmatické a metasomatity)	vtroušeniny, méně masivní, hnízda, čočky, žíly a pně v doprovodných alkalických ultrabazikách	magnetit	20-55 %	Kovdor (Kola, Rusko), Sukulu Hills (Uganda), Darowa (Zimbabwe)	
vulkanosedimentární typ Lahn-Dill	čočky a stratiformní lože ve vulkanosedimentárních komplexech	chamosit, hematit, magnetit, siderit	až 60 %	Harz (Německo), Vareš (Bosna a Hercegovina)	Malá Morávka, Chbičov, Horní Benešov, Medlov
Fe-laterity	svrchní části lateritických profilů, na zvětralých bazikách a ultrabazikách	"limonit", goethit, chamosit	40-60 %	Guyana, Kuba, Filipíny, Indonézie, Brazílie, Nová Kaledonie	Lukavice u Rychnova nad Kněžnou

K velmi ceněným pigmentům patří **bolusy** a **okry**.

Bolusy (obrázek 7) jsou představovány montmorilonitickým nebo kaolinitickým jílem s obsahem oxidů a hydroxidů železa a titanu.

Bolus je možno využít jako pigment do základových barev nebo jako barvivo pro keramickou výrobu. Již v době baroka se bolus používal jako podkladová barva pro olejomalby. Obdobná surovina je zpracovávána ve Francii a používána do většiny nátěrových hmot, maltových směsí, fasádních barev a pro barvení plastických hmot.

Podle výsledků geologického průzkumu (viz kapitola 3) je nejvýznamnějším zdrojem surovin pro výrobu červených a okrově barevných přírodních anorganických pigmentů v České republice ložisko Hořenec. Toto ložisko je situováno ve východní části Střezovského hřbetu a představuje pouze malou část výskytu bolusových surovin vhodných pro výrobu pigmentů do nátěrových hmot, barvítek do tmelů, maltových směsí, střešních krytin, sádkokartonů, okrasných fasád atd. Výskyt suroviny byl vysledován na ploše cca 5 ha. Odhadnuté zásoby červeně jsou minimálně cca 1,3 – 1,5 Mt bolusu vhodného pro přípravu kvalitního pigmentu a 2,4 – 2,9 Mt bolusu vhodného pro keramickou výrobu. [15]



Obrázek 7 *Bolus*

Okry jsou představovány hydratovanými a nehydratovanými železitými oxidy ve směsi s křemičitanem hlinitým (hlinkou). Různé barevné varianty jsou uvedeny na obrázcích 8, 9 a 10.

Odstín okrového pigmentu závisí na stupni hydratace oxidu železitého. Nehydratované oxidy jsou tmavě purpurově červené až kaštanové, hydratované jsou teple červené až žluté. Jsou velmi stabilní, světlostálé, odolávají alkáliím a rozpouštějí se v koncentrovaných, horkých kyselinách. Díky stálosti ve směsi s ostatními pigmenty a pojivy, jsou vhodné pro všechny malířské techniky. [16]

V České republice se okry vyskytují na řadě míst Chomutovska a Podbořanska, ale také na lokalitách v sokolovské hnědouhelné pánvi jako např. Svatý Kříž u Chebu, Roudníček u Libochovic a Měrunice u Bíliny. V oblasti vulkanické série Střezovského hřbetu jsou nejperspektivnější lokality mezi Nezabylicemi, Bílencem a Střezovem a akumulace kaolinických okrů je u Roudníčku u Libochovic. Nejvíce informací je známo o surovině z lokality Roudníček, kde také byla v minulosti provozována těžba a jednoduchá úprava suroviny Spolkem pro chemickou a hutní výrobu. Omezené informace o části ložiska pochází z orientačního průzkumu z roku 1953.



Obrázek 8 Červená forma okru



Obrázek 9 *Hnědá forma okru*



Obrázek 10 *Žlutá forma okru*

2.3. Přírodní Ti pigmenty

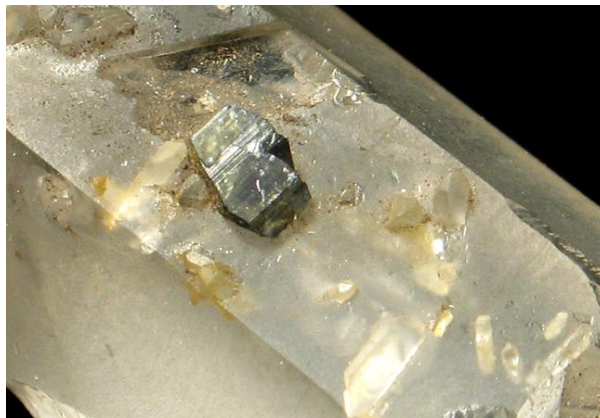
Titan je šedý až stříbřitě bílý lehký kov, hojně zastoupený v zemské kůře. Je poměrně tvrdý a mimořádně odolný proti korozi. Je dobrým vodičem tepla i elektřiny. Vyznačuje se mimořádnou chemickou stálostí, jelikož je zcela netečný k působení vody a atmosférických plynů a odolává působení většiny běžných minerálních kyselin i roztoků alkalických hydroxidů. Zvolna se rozpouští v horké HCl, naopak kyselina dusičná jeho povrch pasivuje. Pro jeho rozpouštění je nejúčinnější kyselina fluorovodíková HF nebo její směsi s jinými minerálními kyselinami. Za zvýšených teplot však titan přímo reaguje s většinou nekovů, například s vodíkem, kyslíkem, dusíkem, uhlíkem, borem, křemíkem, sírou a halogeny.

Titan bývá obvykle přítomen půdách, jílech, bauxitech a spoluvytváří celkem asi 70 minerálů, z nichž mezi průmyslově nejvýznamnější patří zejména ilmenit FeTiO_3 (31,6 % Ti) na obrázku 13 a rutil na obrázku 12 s polymorfními formami ananasem na obrázku 11 a brookitem TiO_2 (60 % Ti). [29]

Ložiska titanových rud vznikají především při magmatogenních a exogenních procesech. Exogenní ložiska vznikají jak při mechanickém tak při chemickém zvětrávání, takže se bohatá naleziště Ti - minerálů vyskytují především ve formě rýžovišť a jejich těžba se provádí téměř výhradně povrchovým způsobem. Původ a typy titanových rud jsou uvedeny v tabulce 6. [29]

Přes 90 % celosvětové produkce titanu je používáno na výrobu TiO_2 pigmentů (titanová běloba), které představují netoxickou náhradu olověné a zinkové běloby. Pigmenty jsou vyráběny z minerálních titanových koncentrátů v zásadě dvěma základními způsoby, sulfátovým a chloridovým procesem. V sulfátovém procesu je ilmenitový koncentrát podroben působení kyseliny sírové a vzniklý hydroxid je hydrolyticky srážen a kalcinován. Chloridový proces je založen na přeměně rutilu na TiCl_4 v silně redukčním prostředí. Chlorid je poté oxidován vzduchem nebo kyslíkem při teplotě 1000°C a vzniklý TiO_2 je poté kalcinován. Pro zajištění dokonalé krystalové struktury rutilu je do procesu přidáván AlCl_3 . [6]

Největšími současnými producenty ilmenitu jsou Austrálie, JAR, Kanada, Čína a Norsko. Největšími producenty rutilu jsou Austrálie, JAR, Ukrajina, Indie a Brazílie.



Obrázek 11 *Anatas* [20]



Obrázek 12 *Rutil* [28]



Obrázek 13 *Ilmenit* [31]

Tabulka 6 *Původ a typy titanových rud* [29]

typ	tvar	užitkové minerály	obsah kovu	příklady svět	příklady ČR
rozsypy	vrstvy, čočky v náplavech	ilmenit, rutil	10-100 kg.t ⁻¹ ilmenitu	Kerala (Indie), delta Nilu (Egypt)	
magmatický a) Fe-Ti-V protomagm. b) Fe-Ti hysteromagm. c) ložiska loparitu	a) stratiformní magnetitový horizont b) vtroušeniny v anortozitech, noritech, gabrech c) stratiformní vtroušeniny v alkalických žulách	a,b) ilmenit, Ti-magnetit c) loparit	do 20 % TiO ₂	a) bushveldský komplex (JAR) b) Tellnes (Norsko), Lac Tio (Quebec, Kanada) c) Lovozerský masív (Kola, Rusko)	b) Pocínovice, Špičák u Deštného
rýžoviska ve zvětralinovém plášti	kaolinické profily	ilmenit, rutil	až 500 kg minerálu v 1 m ³	Tapira, Catalão (Minas Gerais, Brazílie)	reziduální jíly - karlovarsko a sokolovsko, Želénky
metamorfogenní	impregnace v amfibolitech apod.	rutil	až 25 % obj. rutilu	Pluma Hidalgo (Mexiko)	
vulkanosedimentární	úlomky krystalů v klastických tufech	ilmenit	až 50 % obj. ilmenitu	Nižnyj Mamon (Rusko)	

Titanová běloba (obrázek 14) se používá do nátěrových hmot, plastů, smaltů, v kosmetice, farmacii i jinde. Je nenahraditelná v chemicky odolných nátěrech. Kromě toho se oxid titaničitý často využívá i ve směsných bělobách spolu se síranem barnatým, síranem uhličitým, mastkem a oxidem nebo sulfidem zinečnatým.

Existuje několik přírodních polymorfních modifikací oxidu titaničitého se stejným krystalochemickým vzorcem. Jako pigment se však uplatňuje pouze TiO_2 se strukturou anatasu a rutilu. Oxid titaničitý s anatasovou strukturou se pro tyto účely používá od roku 1920 a s rutilovou strukturou od roku 1941. Je to nejbělejší pigment a má nejlepší krycí mohutnost ze všech bílých pigmentů, proto je nejpoužívanějším bílým pigmentem na světě. Na světle je stálý, odolává zředěným kyselinám i zásadám a není toxický. [16]

Anatas může vznikat chemickými pochody probíhajícími při zpevňování usazených hornin. Takové krystaly anatasu jsou ovšem pranepatrné, pouhým okem nejsou vidět a nejsou vidět dokonce ani při silném zvětšení lupou. U nás jsou výskyty tohoto typu v jílech Severočeské hnědouhelné pánve a v jílech Sokolovské hnědouhelné pánve, v nichž obsah TiO_2 dosahuje dokonce až 8 %, přičemž většinu obsahu titanu představuje anatas. [15]

Ročně je celosvětově vyrobeno přibližně 4 000 000 tun TiO_2 . Výhodou jeho použití jako pigmentu jsou i jeho UV rezistentní vlastnosti. Pohlcuje UV záření a přeměňuje ho na neškodné teplo. Jeho vysoká odrazivost, jas a barevná stálost ho předurčují také jako vhodný materiál pro použití ve formě tenkých povlaků na speciální optice jako jsou dielektrická zrcadla. [29]

TiO_2 v práškové formě výrazně rozptyluje světlo a má vysokou opacitu. Je proto používán jako pigment zajišťující bělost a neprůhlednost barev, povlaků, plastů, papíru, inkoustů, potravin, kosmetiky a léčiv (např. tablet, či zubních past). Je používán jako bílé potravinářské barvivo pod značkou E 171. V kosmetice je přidáván do krémů jako pigment a zahušťovadlo. Jako pigment je též používán při tetování.

Díky svému vysokému indexu lomu, opacitě, UV rezistenci a stálosti je také často používanou přísadou do opalovacích krémů. Oproti opalovacím krémům

založených na chemických absorbátorech, vyvolávají opalovací krémy s obsahem fyzikálních absorbátorů (oxid titaničitý a oxid zinečnatý) méně často podráždění a alergické reakce kůže. [29]

Oxid titaničitý je také používán v elektronice v polovodičových součástkách.



Obrázek 14 *Titanová běloba*

2.4. Aplikace minerálních pigmentů ve stavebnictví a průmyslu

Přírodní a syntetické anorganické minerální pigmenty, které jsou obecně používány například do betonu, vyžadují následující vlastnosti:

- barevnou stálost ve styku s cementem a na vzduchu
- minimální vliv na pevnost betonu a na dobu tuhnutí a tvrdnutí betonu
- dobrou krycí schopnost, danou granulometrií a omezenou agregací částic
- dobrou dispergaci o velikosti částic 0,1 až 0,2 μm .

Částice často flokulují, vytváří shluky a tím se snižuje barevná krycí schopnost pigmentu. Použití pigmentu jako složky betonu musí, kromě očekávaného barvícího účinku, zabezpečit splnění požadavku specifikovaných pro čerstvý a zatvrdnutý beton a ochranu zabudované oceli proti korozi. Pigmenty nesmí obsahovat škodlivé látky v množství, které by mohlo ohrozit trvanlivost betonu, nesmí být toxické a musí odolávat agresivnímu působení alkalické cementové kaše a vlivu klimatických podmínek. Musí si zachovávat stálobarevnost, tj. neměnit odstín působením ultrafialového záření. [21]

Na kvalitu zabarvení finálního výrobku má vliv schopnost pigmentu přenést svou barvu na médium, použitý druh cementu (čím čistější a světlejší má být požadovaný odstín, tím víc bílého cementu je třeba použít), dále na použitém kamenivu, jeho barvě a přesnosti a postupu dávkování složek betonu. Používáme-li šedý cement, získáme tmavší barvy, pro žlutou, modrou a zelenou barvu se jeho použití nedoporučuje. K barvení betonu jsou nejvíce využívány červené, hnědé a černé pigmenty. Méně používané jsou bílé, žluté, modré a zelené. Jednotlivé barvy jsou tvořeny mícháním barevných pigmentů. Barevný beton bývá používán na vnější a vnitřní stěny, pilíře a podlahy i na ostatní betonové výrobky, např. střešní tašky a obkladové desky a dlaždice. Barevné pigmenty a barevný cement se používají i ve spárovací maltě a ve vymývaném betonu. [21]

Pigmenty se mohou použít také k barvení kaučuku a gumy i plastových výrobků. Pigment se musí dobře mísit a snášet s polymerem, musí mít dobrou světelnou a tepelnou stabilitu, aby odstín neslábl, nesvětlal či úplně nezmizel. Navíc nesmějí být

vyluhovatelné vodou. Anorganické barvy mají zpravidla menší kryvost, nedávají jasné barvy a nelze s nimi dosáhnout jemných odstínů. Na druhou stranu jsou výrazně levnější než organická barviva. Nenahraditelné jsou bílé anorganické pigmenty (např. oxid titaničitý). Organické barvy mají většinou dobrou kryvost, směs dobře vybarvují i v malém množství, a umožňují získat jasné pastelové barvy. Některé z nich však nesnášejí podmínky vulkanizace.

3. CHARAKTERISTIKA LOŽISKA MINERÁLÍCH PIGMENTŮ HOŘENEC

Podle výsledků geologického průzkumu je ložisko Hořenec nejvýznamnějším zdrojem surovin pro výrobu červených a okrově zbarvených přírodních anorganických pigmentů v České republice. Série pestrých červených a červenohnědých jílu, na které je vázán vlastní anorganický pigment byla zjištěna v celé oblasti tzv. Střezovského hřbetu.

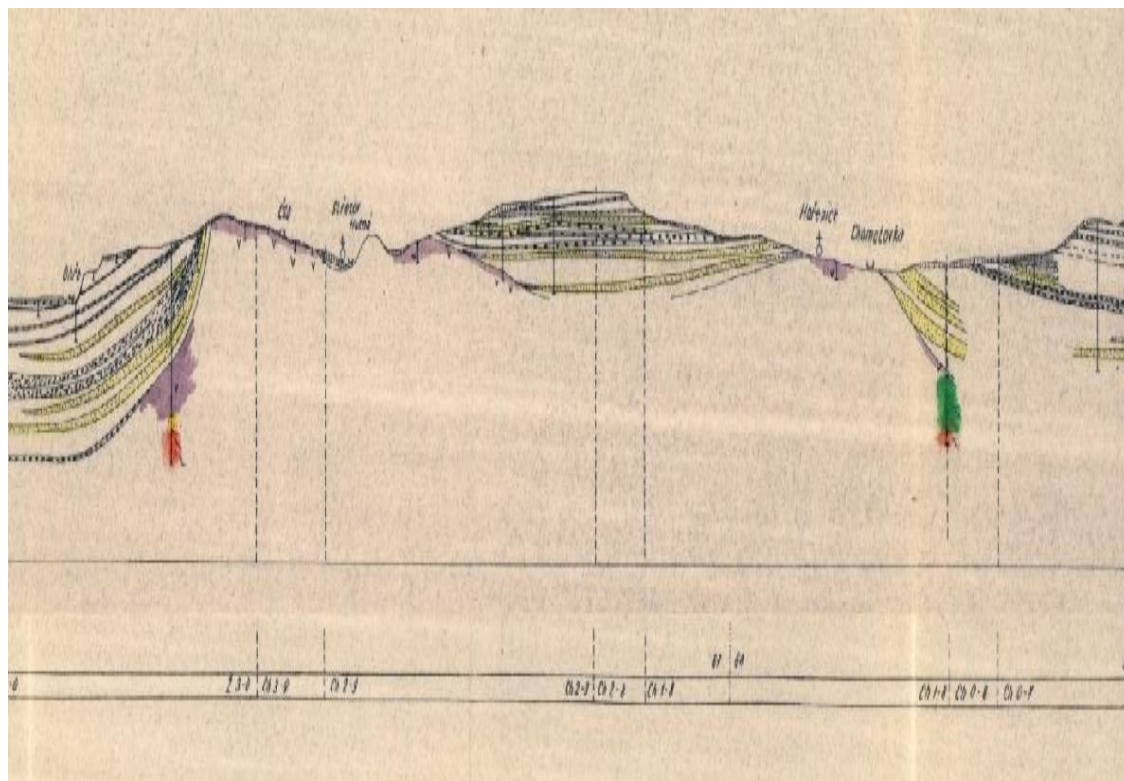
Nejrozšířenějšími vyvřelými horninami jsou čediče a znělce, jejich tufy a tufity. Netradičními horninami vulkanického období jsou sedimentární vložky, které vznikaly v obdobích relativního klidu mezi erupcemi vulkánu. Tyto sedimenty jsou tvořeny jíly, diatomity (rozsivkové horniny), sladkovodními vápenci a také místy uhelnými slojemi. Bezprostředním podložím hnědouhelného ložiska je souvrství tvořené světlošedými jílovci, pestře zbarvenými jíly a různě zrnitými písky. Na tyto podložní horniny nasedá uhelná sloj. Ve střední a východní části pánve je uložena tzv. jednotná hnědouhelná sloj. [15]

Ložisko Hořenec je situováno ve východní části Střezovského hřbetu a vyskytují se zde suroviny vhodné pro výrobu pigmentů do nátěrových hmot, barviv do tmelů, maltových směsí, střešních krytin, sádrokartonů, okrasných fasád, omítkových směsí ale i barvicích přísad a plnidel do plastů.

Geologicky náleží lokalita do střezovských vrstev (vulkanicko-detritická série). V hodnoceném prostoru vycházejí vulkanické horniny na povrch v denudačním oknu pánevních sedimentů. Vulkanity zde tvoří elevaci, ve východním pokračování Střezovského hřbetu, která je proříznuta říčkou Chomutovkou a jejím pravostranným přítokem Hutná. Geologická mapa oblasti je znázorněna na obrázku 18. [12]

Střezovský hřbet tvoří význačnou elevaci budovanou terciárními vulkanickými a vulkanicko-detritickými horninami, vybíhajícími z Doupovských hor severovýchodním směrem. Odděluje severní chomutovskou část pánve od jižní pětipeské části. Zhruba v linii říčky Chomutovka je střezovský hřbet ostře omezen tektonickou linií směru ZSZ –

VJV, podle níž došlo k poklesu severní kry. Horniny střezovských vrstev zapadají pod pánevní výplň. Z toho lze usuzovat na průběžné, spojitě pokračování červených a okrových jíílů od oblasti výchozu u Hořence až do oblasti Droužkovic a Střezova. Geologický řez střezovským hřbetem je znázorněn na obrázku 15.



Obrázek 15 *Geologický řez střezovským hřbetem [15]*

Pro rudě-červené a červenohnědé jíly tzv. sedimentární facie střezovských vrstev je typické nepravidelné rozmístění bílých až žlutavých šmouh (velikostí od milimetrů do desítek centimetrů), které místy chybí, ojediněle však i zatlačují základní rudou barvu a vytvářejí samostatné polohy. Z petrografického hlediska tvoří horniny střezovských vrstev komplex různě intenzivně jílovitě zvětralých pestrobarevných tufů, tufitů, jíílů a brekcií, ve spodní části s polohami zjílovatělých nebo pevných čedičových příkrovů.

Čedičové horniny v neporušeném stavu lze charakterizovat jako olivínické nefelinity s obsahem nefelínu do 30 %, cca 10 % olivínu, 40 % pyroxenů či amfibolů a

cca 15 % titan-magnetitu. Akcesoricky je přítomen živec, zeolity a Ca, Fe a Mg karbonáty. [15]

V nadloží nezvětralého čedičového příkrovu jsou horniny vulkanické série tvořeny dvěma rozdílnými faciemi - spodní vulkanickou a svrchní sedimentární facií.

Spodní část vulkanické facie je budována převážně zjilovatělými polohami čedičových brekcií a zjilovatělými čediči (nefelinity), ve spodní části přecházejícími do tmavých až černých čedičů (nefelinitů). Horniny v této poloze obsahují prakticky nezoxidované rudní minerály magnetit a titan-magnetit či illmenit. Nápadný je malý obsah živců a zvýšené obsahy nerostů s obsahem dvojmocného a trojmocného železa. Tyto horniny byly postgeneticky postiženy různým stupněm karbonizace (kalcit, siderit, dolomit), ojediněle i pyritizací. Ve svrchní části vulkanické facie se vyskytují vložky pestře zbarvených jílů až jílovců, převážně rezavě žlutých, zelených a rezavě hnědých barev jako výplně argilitizovaných nefelinitů. Dále se zde uplatňují i šedomodré jíly brekciovitého charakteru s ostrohrannými úlomky nefelinitů.

Sedimentární facie je tvořena pestrými jíly až jílovcí místy až s výrazným barevným šmouhováním či tečkováním (oolity, ooidy) v různých barevných odstínech rezavohnědé až červené (obrázek 16), žluté až okrově žluté (obrázek 17), šedé až bílé barvy. Obecně lze tyto horniny označit jako kaolinické železito-písčité jíly (jílovce) až kaolinické železité jíly (jílovce). Z rozborů zrnitosti vyplývá, že směrem dolů obvykle písčité složky ubývá. Tyto sedimentární horniny jsou bez náznaku vrstevnatosti, s různým stupněm zpevnění a s nerozvinutou odlučností a drobným lomem. Jílová hmota je tvořena převážně kaolinitem. U žlutě okrové polohy je pigmentována goethitem s podílem anatasu, u červeně zbarvených jílů je pigmentačním materiálem hematit s goethitem. Nevýznamně jsou zastoupeny křemen, siderit a goyazit, ojediněle muskovit.



Obrázek 16 Výchoz suroviny v oblasti obce Hořenec – bolus

Obsah Fe_2O_3 , který zbarvuje surovinu do sytě červená až červeno-hnědá, dosahuje až 37 hm%, obsah TiO_2 ve formě anatasu kolísá od 6 do 19 hm%. Podíl vodorozpustných solí je nižší 1 hm%.

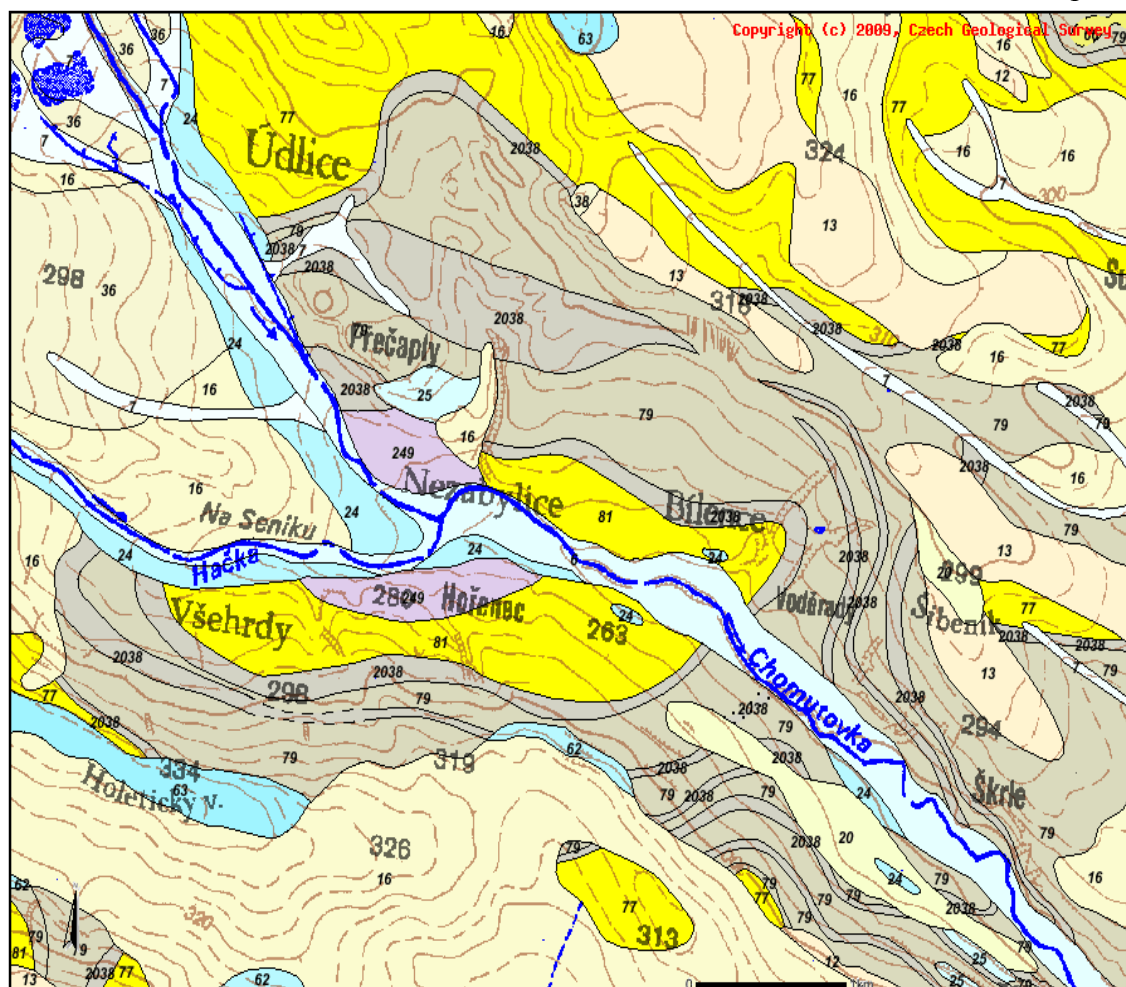


Obrázek 17 Výchoz suroviny u obce Hořenec - okr

Na tuto facií je vázáno vlastní ložisko pigmentů. Mocnost souvrství je v centrální oblasti částečně denudovaná, mocnosti se pohybují kolem 3-4 m, ve východní a západní oblasti v plné mocnosti mají 10-15 m.

Geneticky se jedná o horniny vzniklé z původních tufů či tufitů, tj. čedičových hornin vulkanických projevů Doupovského stratovulkánu, a to jejich zvětráváním, rozkladem a přeplavením v podmínkách teplého a humidního klimatu. V jemnozrnnějších převládá napěněné sklo s mikrolity a volné krystaly pyroxenu. Plošně nejrozšířenější jsou pískové tufy. Z počátku sedimentující hrubozrnnější polohy jsou mocnější a častější, a při bázi směrem vzhůru přibývá postupně stále mocnějších popelových poloh. Materiál starších tufů a dříve utáhlých vulkanických hornin je těžko rozlišitelný. Tufy jsou prakticky vždy různě intenzivně zjilověny. Tufy Střezovského hřbetu jsou rozloženy v pestré jíly až jílovce žluté až červené barvy. Částečným zdrojem součástí těchto hornin byly bezesporu i horniny metamorfogenního charakteru z nedalekého okolí. Relikty těchto metamorfních hornin jsou ostrohranné a dobré omezení živců a staurolitů svědčí o krátkém transportu. Z olivinických nefelinitů, obsahujících řadu minerálů s vysokým obsahem dvoj a trojmocného Fe, vznikly při procesech hydratace a oxidace goethit a hematit. U žlutě - okrových jíků dominuje goethit, u jíků zbarvených červeně pak hematit případně metakoloidní limonitické shluky červených barev. Zvýšené obsahy TiO_2 mají svůj původ v titanomagnetitu a ilmenitu. Podle průběhu terénu střední část kry sledovaného ložiska podlehla denudaci a chybí zde svrchní část souvislé polohy červených tufitických jíků a také žluté okrové jíly v jejím nadloží. Ty jsou naopak v plné mocnosti odhaleny v západní části v hlubokém odkryvu rokle těsně u vsi Hořenec. [12]

Podloží uhelné sloje obsahuje titanové jíly, které jsou většinou menších mocností se značnými výkyvy v obsahu TiO_2 a mohou být užívány v keramickém průmyslu. Hliníkové jíly a jílovce s vysokým obsahem Al_2O_3 , vhodné pro výrobu vlinou. Bentonity jsou těženy z ložiska za výchozem uhelné sloje.



Obrázek 18 Přehledná geologická mapa oblasti střezovského hřbetu 1:50 000 [22]

Sjednocená legenda GeoČR 50

kenozoikum

kvartér

- | | |
|----|--|
| 6 | nivní sediment (fluviální nečleněné + sedimenty vodních nádrží) |
| 7 | smíšený sediment (deluviofluviální) |
| 12 | písčito-hlinitý až hlinito-písčitý sediment (deluviální) |
| 13 | kamenitý až hlinito-kamenitý sediment (deluviální) |
| 16 | spraš a sprašová hlína (eolická) (složení křemen + příměsi + CaCO_3) |
| 20 | sediment deluvioeolický (složení křemen + příměsi + CaCO_3) |
| 24 | písek, štěrk (fluviální) (složení pestré) |
| 25 | písek, štěrk (fluviální) (složení pestré) |
| 36 | nevytříděné štěrky (proluviální) (složení pestré) |
| 38 | jíl, písek, štěrk (proluviální) (složení pestré) |

ČESKÝ MASIV - POKRYVNÉ ÚTVARY A POSTVARISKÉ MAGMATIT

neogén

- | | |
|------|--|
| 62 | písčité štěrky (fluviální) |
| 63 | písčité štěrky mrazové provířené (proluviální) |
| 66 | vypálené jíly, porcelanity |
| 77 | jíly, písky, písčité jíly (lakustrinní, fluviolakustrinní) |
| 79 | uhlí, jílovité uhlí, jíly, písky (lakustrinní) |
| 2038 | uhlí |
| 81 | jíly, písčité jíly |

terciér (paleogén - neogén)

- | | |
|-----|-----------------------------|
| 249 | vulkanoklastika nerozlišená |
|-----|-----------------------------|

Odhad zásob pigmentu bolus v prostoru Bílenec - Nezabylice

V rámci projektu, zaměřeného na výzkum Fe pigmentů z nadložních vrstev bylo v roce 2004 provedeno vymezení plochy výchozu jílovitých tufitických hornin sedimentární facie vulkanogenní série jako surovinové báze pro bolus a okr 54 mělkými, přípovrchovými kopanými sondami do hloubky 30 - 50 cm. Během léta a podzimu 2007 pak byl realizován podrobnější geologický a technologický průzkum rozšířený o odběry velkotonážních vzorků odebíraných z 18-ti sond s dosažením maximálních hloubek 3 - 4 metry (obrázky 19 a 20). Ani u jednoho průzkumného díla nebylo dosaženo paty polohy tufitických jílovců. Z analogie přírodních odkryvů v SZ části ložiska poblíž obce Hořenec a staršího geologického průzkumu je zřejmé, že skutečné mocnosti těchto zemin jsou podstatně vyšší. [15]



Obrázek 19 *Vrt bolusové suroviny*

Mocnost červeně zbarvených hornin, podle výsledků vrtů z širšího okolí, je většinou od 10 do 15 metrů, nejvíce však dosahuje až 40 metrů. Podle výsledků orientačního průzkumu provedeného v posledních letech byly červeně zbarvené jílovité sedimenty zjištěny do hloubky cca 4 metrů, aniž by bylo dosaženo jejich podloží. Ve

výchozech v roklich se mocnosti těchto hornin pohybují od 3 do 10 metrů. Z těchto údajů lze usuzovat na průměrnou mocnost využitelné polohy od 5 do 10 metrů. [15]



Obrázek 20 Vrt okrové suroviny

Elevace vulkanických hornin v prostoru Bílenec - Nezabylice je proříznuta říčkou Chomutovkou a jejím pravobřežním přítokem. Podle geologických map (na obrázku 16) může plocha výchozových partií rudohnědých až hnědo-červených jílovitých sedimentů dosáhnout až 151 ha. Převážná část této plochy je však blokována komunikacemi, zástavbou obcí Hořenec a Nezabylice a oběma vodotečemi. Volné plochy jsou v tento okamžik dvě. V severní části na levém břehu Chomutovky o výměře 16,6 ha a v jižní části, mezi silnicí I/7 a Chomutovkou, o výměře 15,78 ha.

V případě, že bychom uvažovali s možností využití poloh upadajících pod jílovité horniny produktivního terciéru (uhelného), do hloubky odpovídající poměru skrývky 1 : 1, tak by se plocha ložiska ještě významně rozšířila.

Odborným odhadem lze vyčíslit zásoby v objemu cca 2 mil. m³ ve volných plochách (při průměrné mocnosti 6 metrů) a 12 mil. m³ v ploše do skrývkového poměru 1 : 1 (při průměrné mocnosti 8 metrů).

Dostupné statistiky ČR, vzhledem k neevidování výroby ani spotřeby tohoto typu pigmentů, nám však neumožňují vyjádřit surovinový potenciál tohoto ložiska. Světová produkce přírodních pigmentů na bázi Fe oxidů (USGS, Iron oxide pigments in 2005) se pohybuje (bez Číny, bývalých Sovětských republik a Turecka) kolem 550 tis. tun. Z toho však převážnou část představují okry (více než 75 %). Ložisko Hořenec by tak mohlo teoreticky pokrýt světovou produkci přírodní anorganické červeně (100 tis. tun) po dobu více než 150 let (při výtěžnosti pigmentu kolem 75 %).

4. MOŽNOSTI VYUŽITÍ MATERIÁLU Z LOŽISKA HOŘENEC

V oblasti severočeské hnědouhelné pánve se nalézají potenciální zdroje surovin, vhodných pro použití při výrobě barviv a keramiky. Jde především o suroviny pro výrobu ekologických přírodních pigmentů a plniv. Jde především o suroviny bohaté na Fe^{2+} a Fe^{3+} a mohou představovat zdroj pro poměrně jednoduchou a levnou přípravu světlostálých pigmentů. Z barevných pigmentů perspektivních pro těžbu a zpracování na barviva či plniva jsou to zejména železité okry, bolusy a seladonity (kadaňská zelená hlínka). Další potenciálně využitelnou surovinou na výrobu barviv nacházející se v severočeské hnědouhelné pánvi je zvětralé uhlí (oxyhumolit), ze kterého lze vyrobit kaselskou hněď nebo ořechové mořidlo.

Upadající zájem o produkci přírodních pigmentů v období od sedmdesátých let minulého století byl způsoben nástupem organických barviv, vynikajících barevností a přijatelnou cenou. S růstem požadavků na ekologickou nezávadnost a chemickou stabilitu je možno organické pigmenty postupně nahrazovat přírodními a syntetickými anorganickými pigmenty. Některé z organických pigmentů však vykazují také toxické vlastnosti. Pro určení ceny pigmentu jsou důležité vlastnosti jako barevný odstín, krycí schopnost, schopnost absorbovat olej, vysoký stupeň světelné a tepelné stability s minimálními fyzikálními nebo chemickými změnami, nízký výplach u stavebních směsí apod. Všechny tyto vlastnosti byly na základě předběžných průzkumů příznivé, proto se přistoupilo k návrhům možností pro jejich získávání. [5]

Materiál získaný vrtným průzkumem byl podroben granulometrickým a mineralogickým analýzám. Jeho granulometrické a mineralogické složení uvádí tabulky 7, 8 a 9. Zrnitostní rozbor směsných vzorků byl proveden na sadě sít od 0,045 mm do 0,5 mm ve vodném prostředí.

Rentgenová difrakční analýza vzorku bolusu ukázala, že krystalický podíl je tvořen hematitem, sideritem, křemenem, kaolinitem a anatasem. U vzorku okru tato analýza ukázala, že krystalický podíl je tvořen dominantní fází kaolinitu, ve vyšších množstvích byl také identifikován goethit, hematit a anatas. Mineralogické složení okru uvádí tabulka 9.

Tabulka 7 *Granulometrické složení vzorku bolus*

velikost zrna [mm]	výnos třídy [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,045	71,6	71,6	100,0
0,045 - 0,063	8,7	80,3	28,4
0,063 - 0,1	5,6	85,9	19,7
0,1 - 0,5	8,9	94,8	14,1
+ 0,5	5,2	100,0	5,2
celkem	100,0		

Tabulka 8 *Granulometrické složení vzorku okr*

velikost zrna [mm]	výnos třídy [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,045	60,9	60,9	100,0
0,045 - 0,063	9,5	70,4	39,1
0,063 - 0,1	13,8	84,2	29,6
0,1 - 0,5	6,8	91,0	15,8
+ 0,5	9,0	100,0	9,0
celkem	100,0		

Tabulka 9 *Mineralogické složení vzorku bolus a okr*

minerál	chemické složení	zastoupení v bolusu [%]	zastoupení v okru [%]
anatas	TiO ₂	3,02	6,68
siderit	FeCO ₃	42,67	-
goethit	FeO(OH)	-	55,70
hematit	Fe ₂ O ₃	9,08	11,36
kaolin	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	19,40	12,71
křemen	SiO ₂	25,87	13,52

4.1. Vybrané fyzikální vlastnosti minerálních složek pigmentů

Po analýzách granulometrického a mineralogického složení byly zjišťovány fyzikální vlastnosti vybraných složek, které mohou ovlivnit způsob další úpravy suroviny.

Tabulka 10 Fyzikální vlastnosti vybraných minerálů

minerál	průměrná hustota [kg.m ⁻³]	specifická magnetická susceptibilita χ [m ³ .kg ⁻¹] x 10 ⁹	elektrické vlastnosti
anatas, rutil, TiO ₂	3900	10 - 50 (nemagnetický)	vodivý
hematit α - Fe ₂ O ₃	5200	250 - 3800 (slabě magnetický)	vodivý
kaolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2600	nemagnetický	nevodivý
křemen SiO ₂	2700	nemagnetický	nevodivý
goethit α - FeO(OH)	4050	250 - 400 (slabě magnetický)	vodivý
siderit FeCO ₃	3900	350 - 1500 (slabě magnetický)	závisí na teplotě

Vybrané fyzikální charakteristiky minerálních složek bolusů a okrů uvedené v tabulce 10, jsou důležité z hlediska volby rozdružovacího procesu a jejich zařazení z hlediska úpravnických procesů. Z těchto údajů plyne, že pro získání anatasového produktu by bylo možno použít některou z magnetických eventuelně elektrostatických metod rozdružování.

4.2. Technologie úpravy a výroby pigmentů

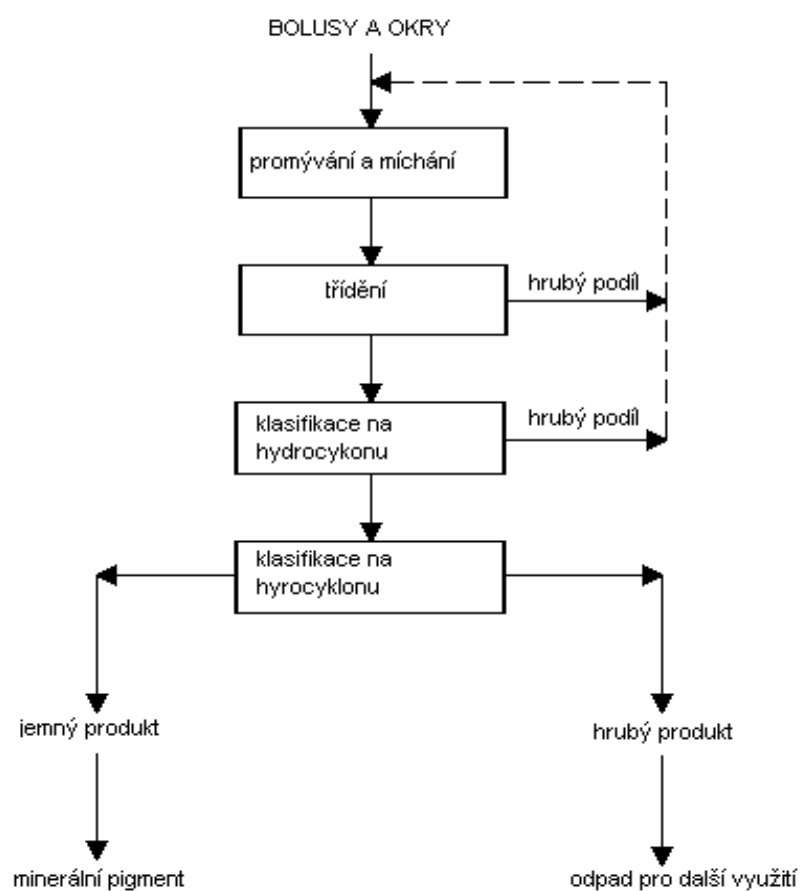
4.2.1. Možnosti výroby železitých pigmentů

Současná doba intenzivního rozvoje nových technologií, které by měly mít minimální účinky na životní prostředí, preferuje používání přírodních surovin a materiálů. Vznikají tak podmínky pro návrat řady přírodních minerálních pigmentů, jejichž roli převzaly v sedmdesátých letech minulého století především syntetické anorganické a organické sloučeniny. Pigmenty na bázi oxidů, dehydratovaných oxidů, případně dioktaedrických hydrosilid skupiny illitu se vyznačují jak ekologicky bezproblémovou výrobou, tak zejména ekologicky nezávadnými finálními produkty. Vyznačují se však také vlastnostmi jako jsou světlostálost, odolnost UV záření, kryvost a podobně.

Základní podmínkou využitelnosti železitých pigmentů je vhodné granulometrické složení. Zpracování těchto surovin spočívá obvykle v hydraulické úpravě, kterým se dají odstranit nežádoucí minerální podíly a částice, které svou velikostí neodpovídají požadavkům zpracovatelů.

Způsob úpravy je nutno volit podle charakteru suroviny. V úvahu připadá jednoduché rozplavování a třídění v prolévkách, šroubovicových klasifikátorech a bubnových třídících.

Výkonově se jako nejméně výhodný jeví klasifikace v hydrocyklonech. V případě nutnosti je možno zařadit rovněž mletí suroviny nebo domílání hrubých produktů v kulových mlýnech. To však znamená značné zhoršení ekonomických ukazatelů procesu. Možné blokové schéma procesu výroby Fe pigmentů je uvedeno na obrázku 21.



Obrázek 21 *Blokové technologické schéma hydrocyklonové úpravy*

4.2.2. Možnosti výroby Ti pigmentů

Technologický postup úpravy titanových rud je značně ovlivněn genetickým typem rudy. V ložiscích magmatického typu je ilmenit obvykle přítomen ve formě více nebo méně hrubých prorostlin s magnetitem nebo hlušinovými nerosty a také může tvořit tuhý roztok s magnetitem - titanomagnetit $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_2\text{O}_4$. Z tohoto důvodu je tedy nutno do technologického procesu zařadit zdrobňovací operace.

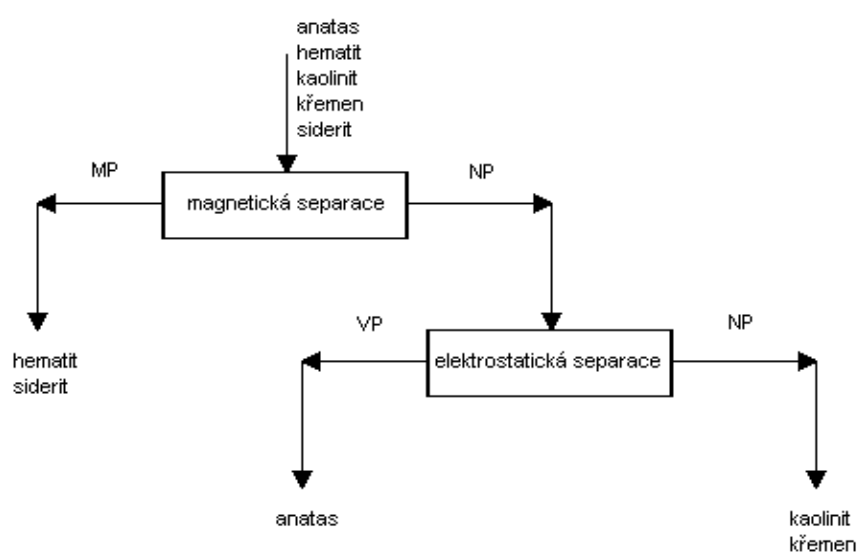
V případě hrubějšího prorůstání ilmenitu je se dá uvažovat o výrobě dvou samostatných koncentrátů - magnetitového a ilmenitového. V případě jemného prorůstání magnetitu a ilmenitu navzájem se v první fázi rozduřovacího cyklu může vyrobit kolektivní magnetito - ilmenitový koncentrát pomocí magnetického rozduřování. Tento koncentrát je pak nutno mletím upravit na dostatečnou jemnost. V dalším stupni magnetické úpravy pak získáme magnetický produkt (magnetitový koncentrát) a produkt se zvýšeným obsahem ilmenitu (nemagnetický podíl). Někdy je nutno produkt se zvýšeným obsahem ilmenitu podrobit také flotační úpravě, kterou lze dosáhnout odstranění eventuálně přítomných sulfidů. [6]

Pokud je užitkovým minerálem perovskit (CaTiO_3), je flotace základním technologickým procesem. Před ní se obvykle řadí magnetické rozduřování pro oddělení magnetitu nebo titanomagnetitu do samostatného koncentráту. Perovskit bývá v rudách obvykle doprovázen hlušinovými minerály, jako amfibol, olivín, nefelin, biotit nebo kalcit, jejichž vlastnosti jsou podobné perovskitu. Proto je výhodné používat obrácenou flotaci, kdy do pěnového produktu přechází kalcit při současném potlačení perovskitu vodním sklem. Komorový produkt flotace se po úpravě pH do kyselé oblasti flotuje ve vícestupňovém schématu pomocí kapalných mýdel. [6]

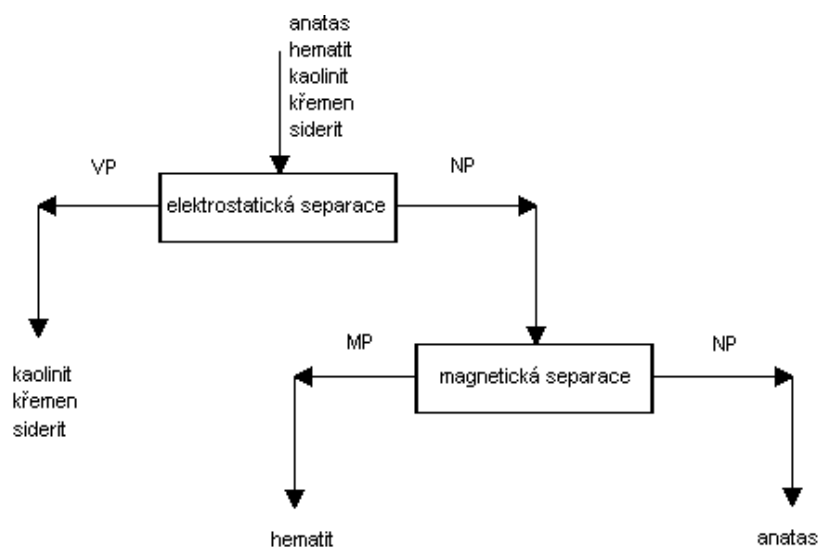
Je-li ložisko exogenního typu (zvětrávací), pak se minerály titanu nachází v přirozeně rozvolněném stavu. Zrna užitkových minerálů jsou tedy dostatečně uvolněna a díky tomu lze z technologického schématu vyloučit drahé a neefektivní zdrobňování. Základními minerály titanu vyskytujícími se v exogenních ložiscích jsou anatas, ilmenit a rutil. Při úpravě těchto surovin se obvykle zařazují dvoustupňová schémata. Primární je gravitační úprava s cílem získání kolektivních koncentrátů. Následně pak jejich další

zpracování s využitím magnetických, elektrostatických a gravitačních metod.

Jednou z možností pro získání anatasu z kolektivního koncentrátu je například odstranění silně magnetických minerálů hematitu a sideritu magnetickou separací a následnou elektrostatickou separací odstranění nevodivých minerálů kaolinitu a křemene (obrázek 22). Vodivý produkt by v tomto případě měl být anatas.



Obrázek 22 Technologické schéma první možnosti rozduřování



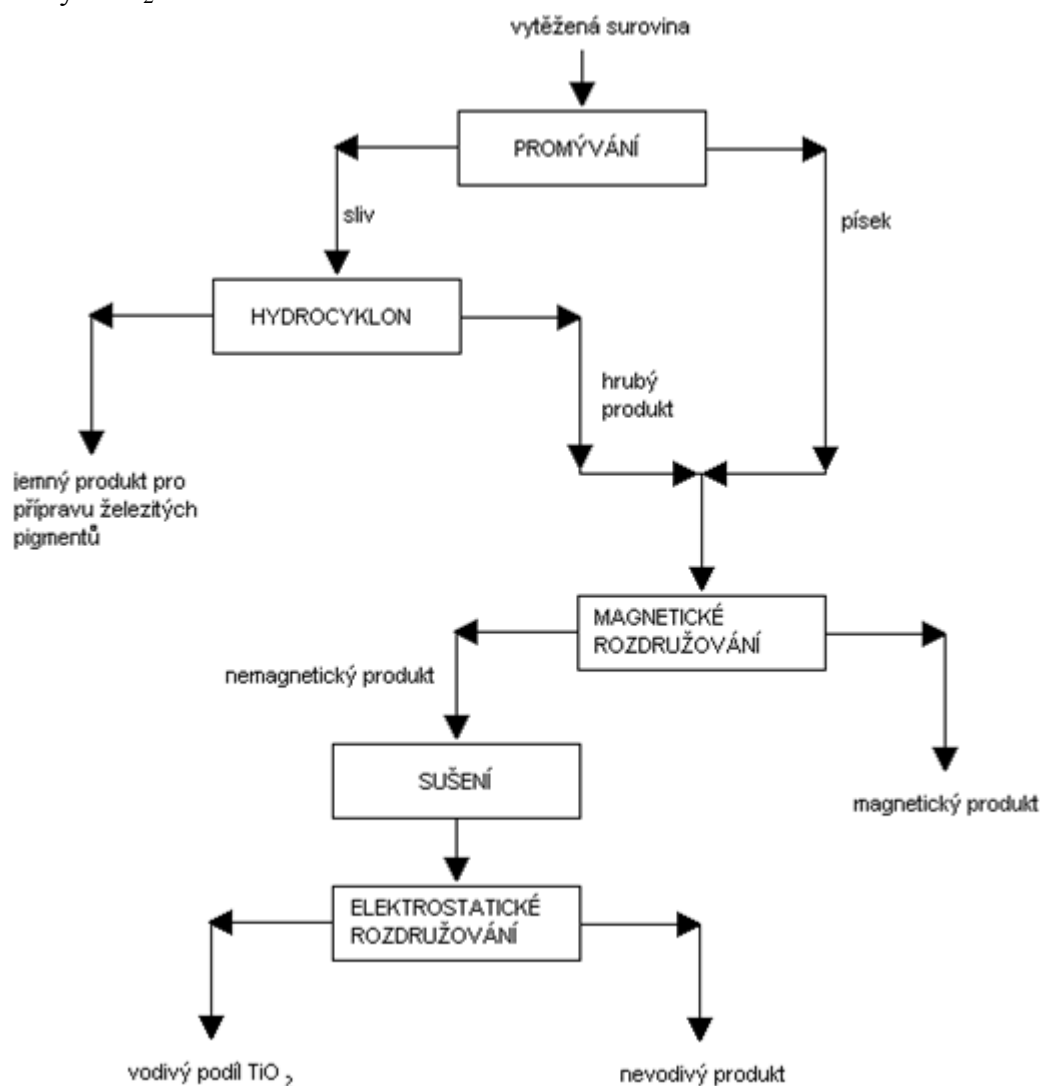
Obrázek 23 Technologické schéma druhé možnosti rozduřování

Další možností pro získání anatasu z kolektivního koncentrátu je opačný postup. Nejprve odstranění nevodivých minerálů kaolinitu, křemene a sideritu elektrostatickou separací a následné rozdělení vodivého produktu ještě magnetickou separací na magnetický hematit a nemagnetický anatas, jak je uvedeno na technologickém schématu uvedeném na obrázku 23.

Jinou možností pro získání anatasového koncentrátu může být přímá nebo obrácená flotace, která je běžně používána pro odstranění barvicích příměsí (oxidů železa a titanu) při získávání jakostních kaolínů. Při této flotaci se obvykle se využívá reagentů na bázi mastných kyselin nebo kyseliny hydroxamové.

4.3. Návrh komplexního zpracování suroviny z lokality Hořenec

Pro možnost komplexního využití suroviny z lokality Hořenec v Severočeské hnědouhelné pánvi bylo navrženo ideové schéma technologie přípravy. Toto schéma je uvedeno na obrázku 24. Nejprve má být vytěžená surovina promyta, jemný produkt pak podroben třídění na hydrocyklonu. Jemný produkt z hydrocyklonu nejlépe o velikosti zrna pod 30 μm bude použit pro přípravu železitých pigmentů. Hrubý produkt z promývání společně s hrubým produktem z hydrocyklonu půjde společně na magnetické rozdrůžování, nemagnetický produkt z této úpravy pak bude po vysušení podroben elektrostatickému rozdrůžování. Vodivým produktem z tohoto rozdrůžování byl měl být TiO_2 .



Obrázek 24 Ideové schéma technologie přípravy

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

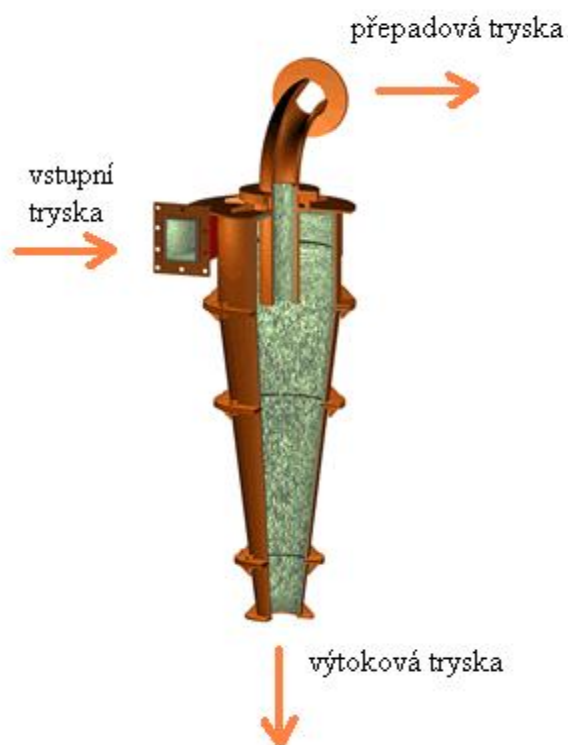
5.1. Příprava Fe pigmentů

5.1.1. Hydrocyklony a jejich použití

Při úpravě nerostných surovin a nejrůznějších typů odpadů zaujímají hydrocyklony nezastupitelné místo. Nejčastěji používaný typ kuželového tvaru byl vyvinut za druhé světové války holandským výzkumníkem M. G. Driessenem a svého rozšíření se dočkal v průběhu padesátých let minulého století. Hydrocyklon je téměř univerzálním úpravnickým zařízením. Mohou se uplatnit jednak jako třídíče a zahušťovače nebo jako rozdružovače. Přestože každá z uvedených operací vyžaduje zpravidla přizpůsobení určitých parametrů, podstata působení zůstává stále stejná.

Odstředivé síly působící na tuhé částice procházející hydrocyklonem jsou několikanásobně větší než gravitační síly vyvolané účinkem tíhového zrychlení. To má rozhodující význam při zpracování jemnozrnných surovin a produktů úpravy, u nichž se gravitační způsoby stávají neúčinnými. Se zmenšující se velikostí zrn se totiž zmenšuje vliv zemské přitažlivosti v souvislosti s jejich zmenšující se hmotou, tj. s třetí mocninou jejich průměru, kdežto rušivý vliv hydrodynamického odporu a viskozity prostředí se zmenšuje jen s druhou mocninou průměru zrn. [9]

Nejčastěji používaný typ hydrocyklonu je rozdělen na dvě části. Horní část má tvar nízkého válce, spodní část má tvar kužele obráceného vrcholem dolů (obrázek 25). Zpracovávaná suspenze je přiváděna do hydrocyklonu tangenciálně v jeho horní části pod konstantním tlakem. Potřebný tlak je vyvoláván čerpadlem nebo sloupcem suspenze, kdy tlak závisí na výškovém rozdílu mezi hladinou suspenze v přívodní jímce a vstupní tryskou hydrocyklonu. Rychlost proudu suspenze ve vstupní trysce bývá zpravidla v mezích 3-9 m/s.



Obrázek 25 Schéma hydrocyklonu [24]

Suspenze krouží v hydrocyklonu velkou rychlostí a pohybuje se po dráze prostorové spirály podél stěny kužele směrem k jeho vrcholu (výtokové trysce). V blízkosti vrcholu kužele mění část sestupného proudu suspenze směr pohybu a začíná se pohybovat krouživým pohybem vzhůru.

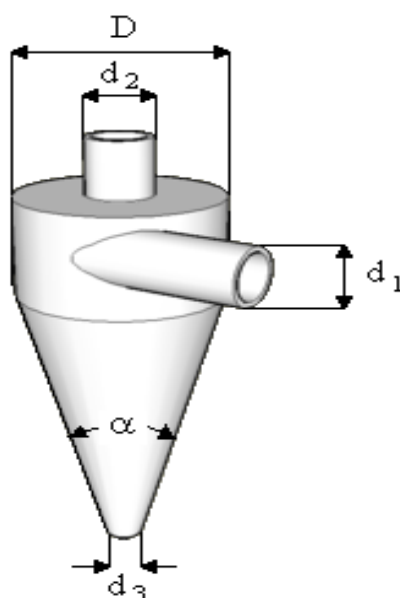
Suspenze přiváděná do hydrocyklonu je odváděna dvěma otvory - její převážná část odtéká jako přepad horní tryskou, menší část vytéká jako výtok tryskou umístěnou na vrcholu kužele. Přitom se mění současně i zahuštění a složení obou takto vznikajících produktů. Působením odstředivé síly jsou totiž hrubší a těžší částice vrhány k obvodu a pohybují se směrem ke spodní trysce. Jemné a lehké částice, na něž působí mnohem menší odstředivá síla, dostávají se do blízkosti vzestupného proudu ve střední části hydrocyklonu a jsou vynášeny vzhůru k přepadové trysce.

Základní parametry hydrocyklonu [9]

I přesto, že hydrocyklon patří obecně mezi nejméně komplikovaná zařízení používaná v úpravnictví, existuje celá řada faktorů, které ovlivňují jeho práci. V zásadě lze tyto faktory rozdělit na 2 skupiny a to parametry konstrukční a technologické.

Do první skupiny patří rozměry hydrocyklonu (obrázek 26). Mezi tyto parametry patří zejména průměr hydrocyklonu D , rozměry vstupní trysky d_1 , průměr přepadové trysky d_2 a výtokové trysky d_3 a velikost vrcholového úhlu kuželové části hydrocyklonu α . Do této skupiny můžeme zařadit rovněž takové parametry jako konstrukční uspořádání a délka přepadové trysky, způsob vynášení produktů hydrocyklonu, kvalita vnitřního povrchu a také plocha hydrocyklonu.

Mezi parametry druhé skupiny lze zařadit pracovní tlak p , granulometrické složení zpracovávané suroviny, obsah tuhé fáze v přívodu a její mineralogické složení, hustota kapalně fáze a jednotlivých složek suroviny, viskozita rmutu a eventuelně také jeho teplota.



Obrázek 26 Rozměrové parametry hydrocyklonu [25]

Průměr hydrocyklonu D je zřejmě nejdůležitějším parametrem, ovlivňujícím zrnitostní složení jednotlivých produktů úpravy (dělicí velikost zrna) a objemový výkon hydrocyklonu. Při třídění má průměr hydrocyklonu vliv na dělicí velikost zrna, tj. na to jak velké částice budou unášeny do přepadu a jak velké částice se budou dostávat do výtoku. Průměr hydrocyklonu se běžně pohybuje od 10 mm do asi 700 mm. Největší hydrocyklon použitý v provozu měl průměr 2,5 m. Výkon hydrocyklonu vzrůstá přímo úměrně druhé mocnině průměru D , jeho zmenšováním vzrůstá velikost odstředivé síly, působící na jednotlivá zrna materiálu v hydrocyklonu.

Rozměr (vstupní) přívodní trysky d_1 hydrocyklonu je dalším parametrem ovlivňujícím především výkon hydrocyklonu. Vstupní trysky malých hydrocyklonů mívají obvykle kruhový průřez, trysky velkých hydrocyklonů mívají čtvercové nebo obdélníkové průřezy. U některých hydrocyklonů bývá osa poněkud skloněna vzhledem k rovině kolmé k ose, čímž se dosahuje zintenzivnění krouživého proudění. Vliv tohoto opatření je však nepatrný. Zvýšení rychlosti suspenze je podporováno také tím, že vstupní trysky mívají zužující se průměr.

Vrcholové úhly α hydrocyklonů jsou velmi důležitým faktorem ovlivňujícím režim jejich práce. Pro třídění eventuelně zahušťování se nejčastěji používají vrcholové úhly 10° až 30° . Čím menší je vrcholový úhel, tím menší je dělicí velikost zrna, tím jemnější částice se dostávají do přepadu. Hydrocyklony s malými vrcholovými úhly vyžadují přiměřeně zvýšenou vstupní rychlost a pracují proto s většími tlaky než hydrocyklony s většími vrcholovými úhly.

Průměr přepadové trysky d_2 je parametrem významně ovlivňujícím téměř všechny ukazatele práce hydrocyklonů. Zvětšování jejího rozměru při stabilním vstupním tlaku má za následek přímo úměrné zvýšení výkonu hydrocyklonu. Při konstantním výkonu se při zvětšování hodnoty d_2 snižuje tlak na vstupu do hydrocyklonu. U přepadové trysky je důležité, aby její spodní okraj byl o něco níže, než je okraj vstupní trysky. Není-li tomu tak, může nastat tzv. zkratové proudění od vstupní trysky přímo k přepadové, čímž by se podstatně zhoršily výsledky.

Průměr výtokové trysky d_3 (respektive vzájemný poměr velikosti výtokové a přepadové trysky) má rozhodující vliv na chod hydrocyklonu a složení přepadu i výtoku. Se zmenšováním průměru výtokové trysky se až do určité hranice zvyšuje obsah tuhé fáze ve výtoku hydrocyklonu, dále se zvětšuje zrnitost přepadu, zvyšuje se také výnos přepadu a úměrně tomu dochází ke snižování výnosu výtoku. Při použití výtokových trysek, jejichž průměr je větší než průměr přepadové trysky, se narušuje pracovní režim hydrocyklonu a převážná část přívodního materiálu je vynášena přes výtokovou trysku. Velikost výtokové trysky se obvykle určuje experimentálně. Poměr velikosti výtokové a přepadové trysky se obvykle pohybuje v rozmezí 0,15 až 1. Změna tohoto poměru významnou měrou ovlivňuje všechny ukazatele činnosti hydrocyklonu a především pak distribuci tuhé fáze do výtoku a přepadu hydrocyklonu.

Vstupní tlak p do hydrocyklonu při určitém objemovém výkonu závisí na rozměrech vstupní a přepadové trysky. Hydrocyklony se vstupními tryskami menších průměrů vyžadují větší vstupní tlak než hydrocyklony s velkými průměry vstupních trysek. Změna tlaku ovlivňuje výkonnost hydrocyklonu. Výrazněji se tato změna projevuje při hydraulickém třídění velmi zředěných, jemnozrnných minerálních suspenzí. V tomto případě dochází se vzrůstem tlaku ke zvyšování dělicí velikosti zrna. Obecně se uvádí, že nízkotlaké (do 0,05 MPa) jsou hydrocyklony rozdružovací, středotlaké (0,05 - 0,1 Mpa) jsou hydrocyklony třídící a vysokotlaké (0,1 - 0,2 MPa) pracují jako hydrocyklony zahušťovací.

Zahuštění přívodní suspenze hraje roli zejména při zajištění stabilní funkce hydrocyklonu. Se zvyšováním obsahu tuhé fáze v přívodní suspenzi se zvětšuje hustota této suspenze v hydrocyklonu a v důsledku toho dochází ke snižování rychlosti radiálního pohybu zrn zpracovávaného materiálu. Kolísání obsahu tuhé fáze vede ke změnám zahuštění výtoku a přepadu, mění se dosahované dělicí velikosti zrna a také obsah chybných zrn v obou produktech hydrocyklonu.

5.1.2. Laboratorní zkoušky hydraulické úpravy

Cílem hydraulické úpravy bolusové a okrové suroviny byla přípravy produktu, který by svou granulometrií vyhovoval požadavkům na minerální pigment – maximální obsah zrna pod 30 μm , v ideálním případě pod 10 μm . Základní stanovenou podmínkou pro optimalizaci procesu rozduřování je tedy dosažení dělicí velikosti zrna 10 μm

Materiál odebraný z ložiska Hořenec byl po vysušení a homogenizaci podrcen v čelistovém drtiči a poté pomlet v kulovém mlýně při konstantní mlecí náplni 9 kg po dobu 1 hodiny (po této době se již zrnitostní složení nemění) na zrnitost 80 % pod 100 μm . Pro účely výroby Fe pigmentu byla z pomletého materiálu připravena vodní suspenze o zahuštění 150 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Experimenty byly provedeny na laboratorní hydrocyklonové stanici institutu hornického inženýrství a bezpečnosti (obrázek 27). V průběhu experimentálních prací byl sledován zejména vliv velikosti výtokové a přepadové trysky (eventuelně vliv jejich poměru) hydrocyklonu na zrnitostní složení jednotlivých produktů separace. Ostatní konstrukční parametry byly stanoveny na základě předchozích zkušeností a také s ohledem na jejich dostupnost ($d_1 = 13 \text{ mm}$, $\alpha = 10^\circ$, $D = 50 \text{ mm}$). Zachován byl také ve všech případech vstupní tlak na hodnotě 0,1 MPa.

Byly použity přepadové trysky průměru 12, 16 a 20 mm a výtokové trysky průměru 4, 8 a 11 mm. Celkem bylo použito 9 kombinací výtokové a přepadové trysky pro pigment bolus a 6 kombinací výtokové a přepadové trysky pro okr, každý pokus byl zopakován 3 krát. V odměrných válcích bylo zjištěno množství odebraných vzorků. Vzorky byly dále zfiltrvány, vysušeny, zváženy a ze získaných hodnot byl stanoven jejich hmotnostní výnos. Průměrné výsledky tří sad experimentů jsou uvedeny v tabulkách 11, 12 a 13. Odebrané vzorky byly podrobeny zrnitostní analýze na přístroji FRITSCH ANALYSETTE 22 analýzou pomocí laseru. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 11 až 28. V tabulce 29 jsou vypočteny výtěžnosti zrna – 30 μm do produktů separace. Vyhodnocení optimálního uspořádání bylo provedeno metodou podle Steinmetzera.

K vlastnímu hodnocení potřebujeme znát pouze zrnitostní rozbor produktů třídění. Ty si znázorníme ve formě dvou zrnitostních křivek. Pro přepad hydrocyklonu (jemný produkt) se znázorňuje sumární křivka zrnitosti nadsítného, pro hrubý produkt (výtok hydrocyklonu) pak sumární křivkou zrnitosti podsítného. Tyto křivky se pak protínají v bodě, jehož x-ová souřadnice udává dělící velikost zrna a souřadnice y udává hodnotu chybného výnosu. Při této velikosti zrna se nachází stejné množství chybného zrna v obou produktech třídění. Výsledky jsou znázorněny v grafech 1 až 15.



Obrázek 27 *Použitý laboratorní hydrocyklon*

Tabulka 11 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 12 \text{ mm}$

d_3 [mm]	produkt	hmotnostní výnos [%]	zahuštění produktu [g/l]	zahuštění přívodu [g/l]
4	výtok	19,62	654,76	146,56
	přepad	80,38	123,21	
8	výtok	39,38	207,43	146,68
	přepad	60,62	123,23	
11	výtok	59,75	192,15	150,52
	přepad	40,25	113,89	

Tabulka 12 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 16 \text{ mm}$

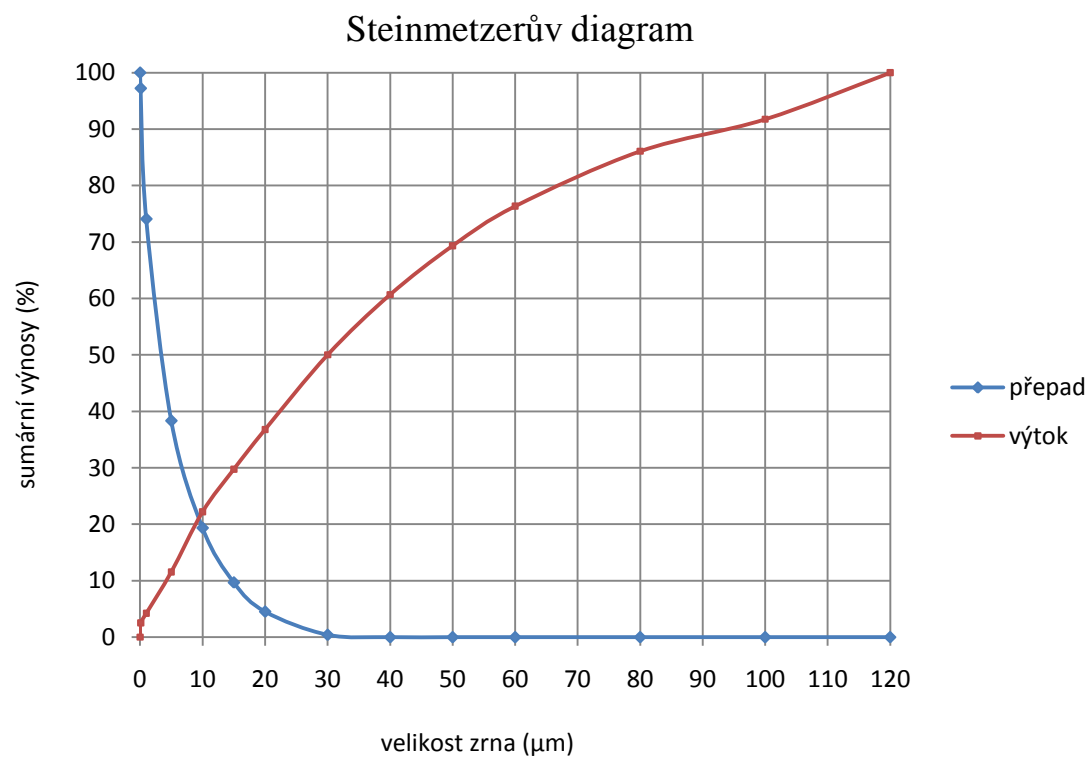
d_3 [mm]	produkt	hmotnostní výnos [%]	zahuštění produktu [g/l]	zahuštění přívodu [g/l]
4	výtok	14,34	853,02	147,61
	přepad	85,66	129,66	
8	výtok	23,00	288,55	147,60
	přepad	77,00	128,81	
11	výtok	29,83	212,38	143,82
	přepad	70,17	126,47	

Tabulka 13 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 20 \text{ mm}$

d_3 [mm]	produkt	hmotnostní výnos [%]	zahuštění produktu [g/l]	zahuštění přívodu [g/l]
4	výtok	7,87	590,86	146,18
	přepad	92,13	137,35	
8	výtok	14,74	382,58	146,96
	přepad	85,26	132,83	
11	výtok	23,71	246,13	146,78
	přepad	76,29	130,42	

Tabulka 14 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=4$ mm - bolus

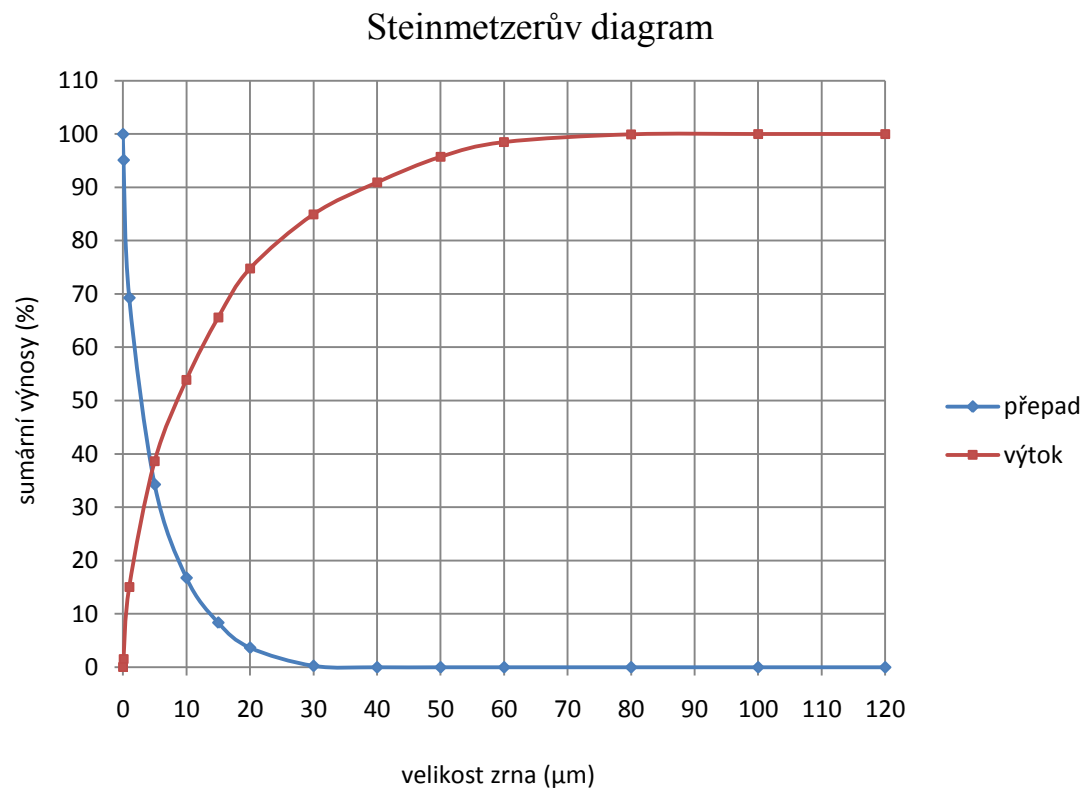
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	2,54	2,54	100,00	2,77	2,77	100,00
0,1 - 1,0	1,68	4,22	97,46	23,14	25,91	97,23
1,0 - 5,0	7,33	11,55	95,78	35,74	61,65	74,09
5,0 - 10,0	10,66	22,21	88,45	18,99	80,64	38,35
10,0 - 15,0	7,54	29,75	77,79	9,67	90,31	19,36
15,0 - 20,0	7,04	36,79	70,25	5,16	95,47	9,69
20,0 - 30,0	13,23	50,02	63,21	4,11	99,58	4,53
30,0 - 40,0	10,67	60,69	49,98	0,42	100,00	0,42
40,0 - 50,0	8,66	69,35	39,31	-	-	-
50,0 - 60,0	7,00	76,35	30,65	-	-	-
60,0 - 80,0	9,74	86,09	23,65	-	-	-
80,0 - 100,0	5,67	91,76	13,91	-	-	-
+ 100,0	8,24	100,00	8,24	-	-	-



Graf 1 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=4$ mm - bolus

Tabulka 15 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=12\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ - bolus

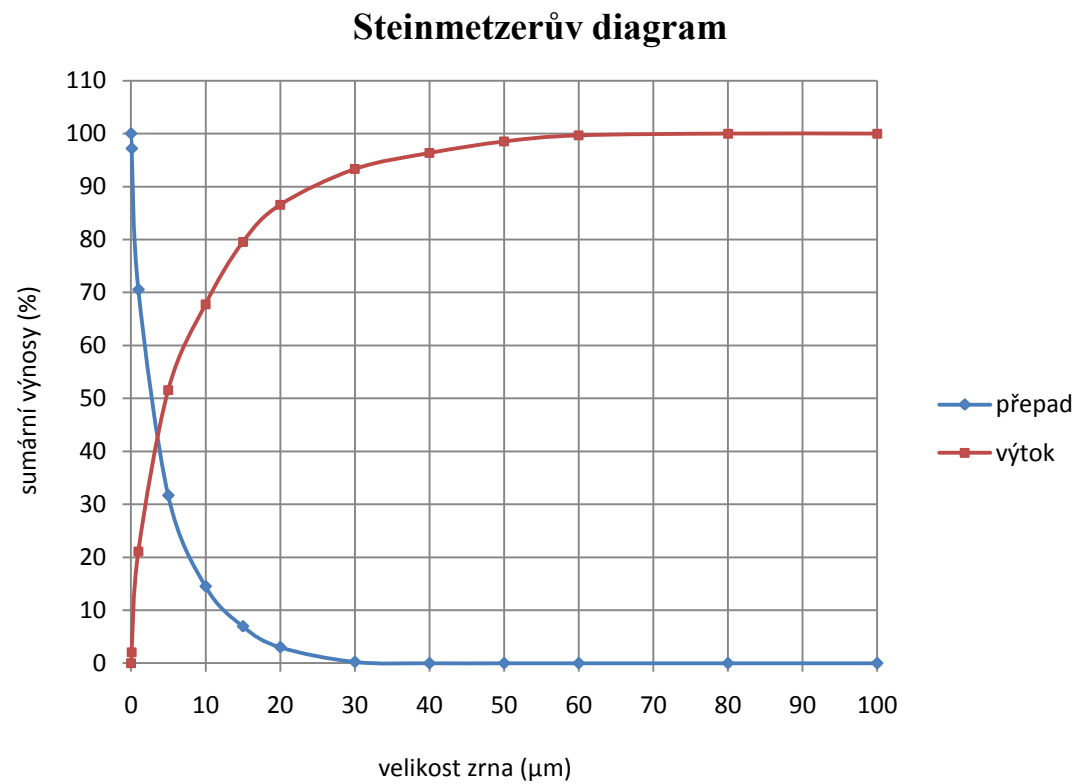
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	1,50	1,50	100,00	4,87	4,87	100,00
0,1 - 1,0	13,54	15,04	98,50	25,83	30,70	95,13
1,0 - 5,0	23,57	38,61	84,96	35,01	65,71	69,30
5,0 - 10,0	15,29	53,90	61,39	17,51	83,22	34,29
10,0 - 15,0	11,67	65,57	46,10	8,40	91,62	16,78
15,0 - 20,0	9,19	74,76	34,43	4,70	96,32	8,38
20,0 - 30,0	10,18	84,94	25,24	3,41	99,73	3,68
30,0 - 40,0	5,97	90,91	15,06	0,27	100,00	0,27
40,0 - 50,0	4,80	95,71	11,24	-	-	-
50,0 - 60,0	2,77	98,48	4,29	-	-	-
60,0 - 80,0	1,46	99,94	1,52	-	-	-
80,0 - 100,0	0,06	100,00	0,06	-	-	-
+ 100,0	-	-	-	-	-	-



Graf 2 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=12\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 16 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=11$ mm - bolus

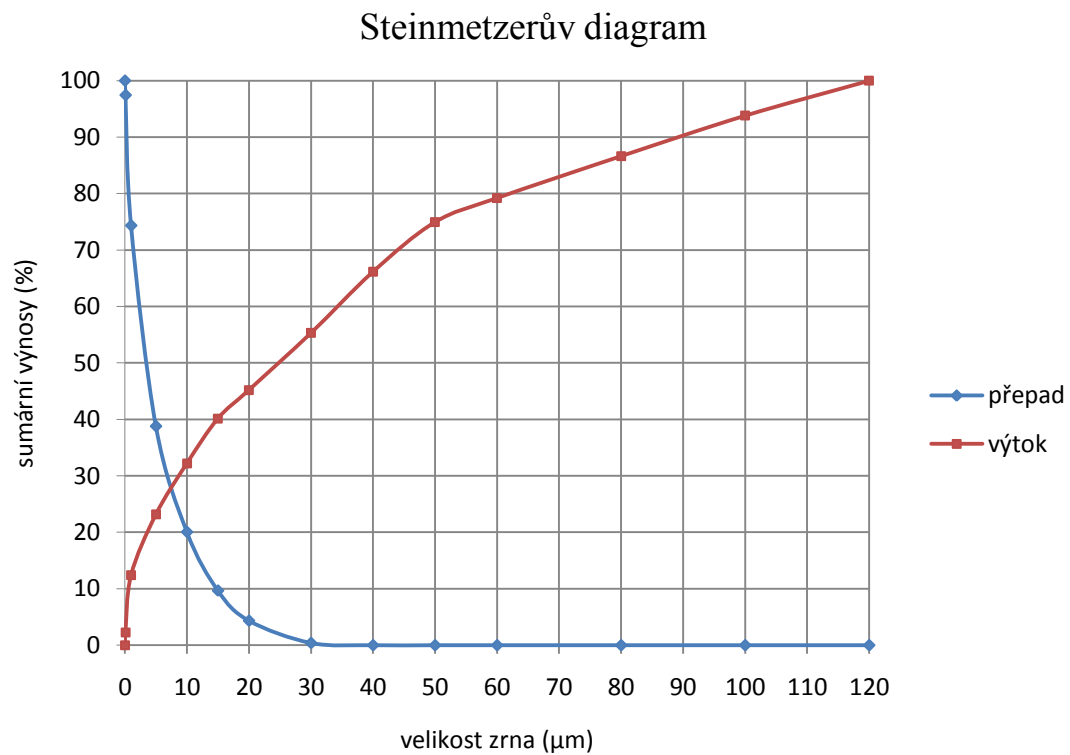
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	2,07	2,07	100,00	2,83	2,83	100,00
0,1 - 1,0	19,01	21,08	97,93	26,63	29,46	97,17
1,0 - 5,0	30,47	51,55	78,92	38,86	68,32	70,54
5,0 - 10,0	17,23	67,78	48,45	17,17	85,49	31,68
10,0 - 15,0	10,75	79,53	31,22	7,55	93,04	14,51
15,0 - 20,0	7,02	86,55	20,47	3,94	96,98	6,96
20,0 - 30,0	6,75	93,30	13,45	2,77	99,75	3,02
30,0 - 40,0	3,03	96,33	6,70	0,25	100,00	0,25
40,0 - 50,0	2,18	98,51	3,33	-	-	-
50,0 - 60,0	1,15	99,66	1,49	-	-	-
60,0 - 80,0	0,34	100,00	0,34	-	-	-
80,0 - 100,0	-	-	-	-	-	-
+ 100,0	-	-	-	-	-	-



Graf 3 Stanovení dělící velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=12\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 17 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=4$ mm - bolus

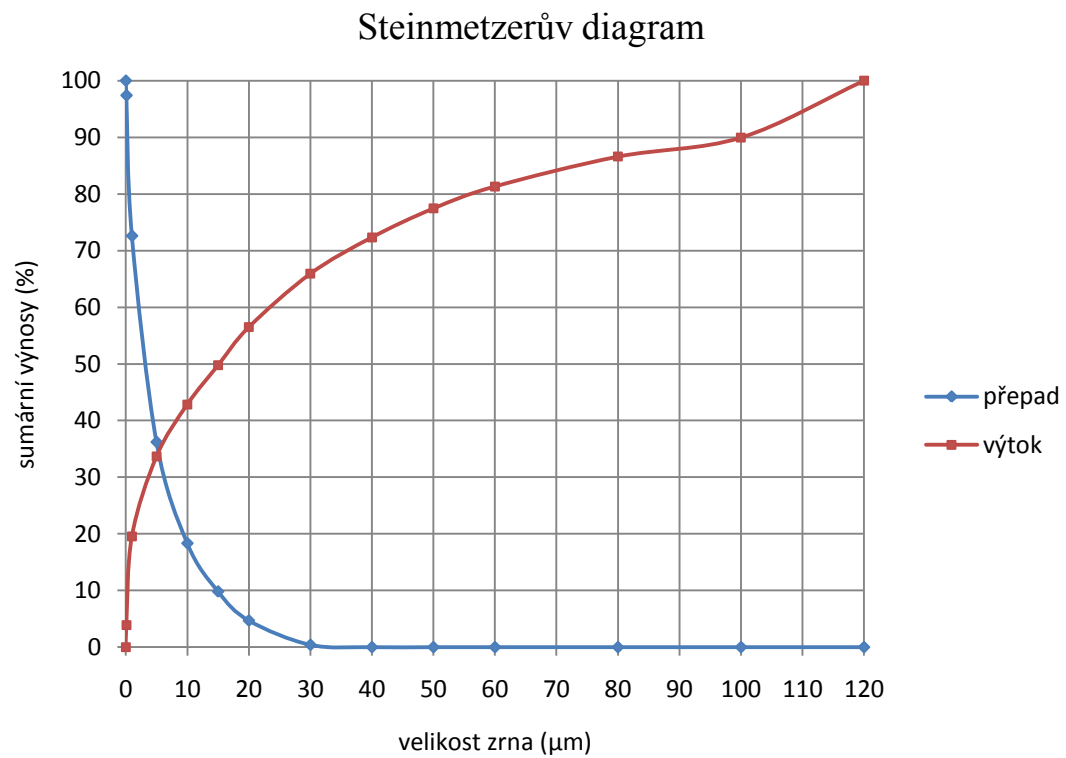
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	2,23	2,23	100,00	2,55	2,55	100,00
0,1 - 1,0	10,16	12,39	97,77	23,10	25,65	97,45
1,0 - 5,0	10,76	23,15	87,61	35,55	61,20	74,35
5,0 - 10,0	9,05	32,20	76,85	18,74	79,94	38,80
10,0 - 15,0	7,95	40,15	67,80	10,39	90,33	20,06
15,0 - 20,0	5,05	45,20	95,85	5,33	95,66	9,67
20,0 - 30,0	10,10	55,30	54,80	3,94	99,60	4,34
30,0 - 40,0	10,85	66,15	44,70	0,40	100,00	0,40
40,0 - 50,0	8,80	74,95	13,07	-	-	-
50,0 - 60,0	4,27	79,22	25,05	-	-	-
60,0 - 80,0	7,42	86,64	20,78	-	-	-
80,0 - 100,0	7,17	93,81	13,36	-	-	-
+ 100,0	6,19	100,00	7,19	-	-	-



Graf 4 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=4\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 18 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=8$ mm - bolus

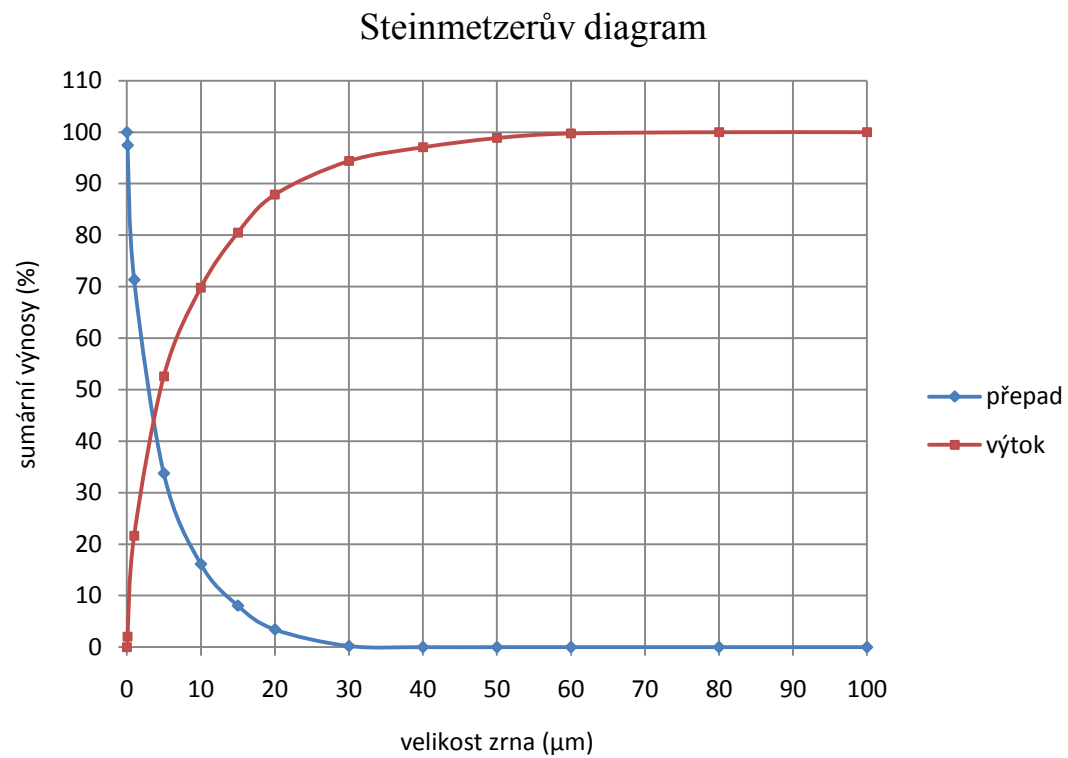
zrnitost [μ m]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	3,90	3,90	100,00	2,59	2,59	100,00
0,1 - 1,0	15,66	19,56	96,10	24,80	27,39	97,41
1,0 - 5,0	14,10	33,66	80,44	36,40	63,79	72,61
5,0 - 10,0	9,18	42,84	66,34	17,87	81,66	36,21
10,0 - 15,0	6,91	49,75	57,16	8,51	90,17	18,34
15,0 - 20,0	6,73	56,48	50,25	5,13	95,30	9,83
20,0 - 30,0	9,44	65,92	43,52	4,29	99,59	4,70
30,0 - 40,0	6,42	72,34	34,08	0,41	100,00	0,41
40,0 - 50,0	5,10	77,44	27,66	-	-	-
50,0 - 60,0	3,89	81,33	22,56	-	-	-
60,0 - 80,0	5,27	86,60	18,67	-	-	-
80,0 - 100,0	3,36	89,96	13,40	-	-	-
+ 100,0	10,04	100,00	10,04	-	-	-



Graf 5 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=8$ mm - bolus

Tabulka 19 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - bolus

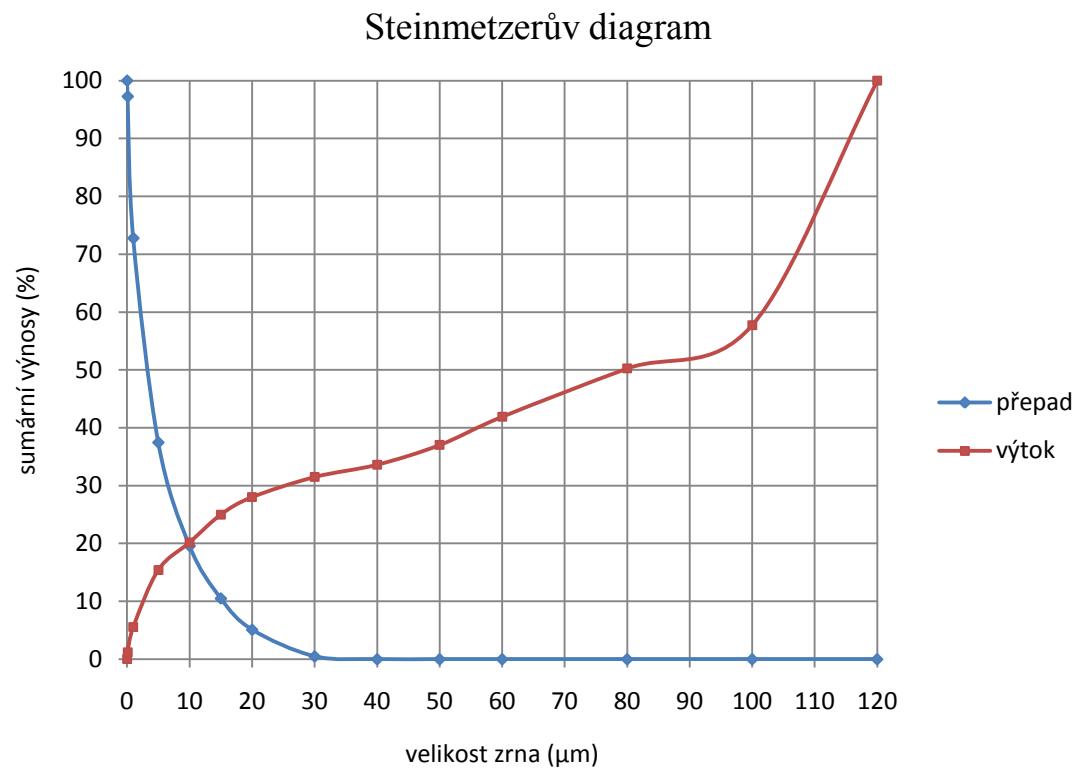
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	2,07	2,07	100,00	2,53	2,53	100,00
0,1 - 1,0	19,56	21,63	97,93	26,12	28,65	97,47
1,0 - 5,0	30,94	52,57	78,37	37,59	66,24	71,35
5,0 - 10,0	17,21	69,78	47,43	17,62	83,86	33,76
10,0 - 15,0	10,69	80,47	30,22	8,09	91,95	16,14
15,0 - 20,0	7,40	87,87	19,53	4,62	96,57	8,05
20,0 - 30,0	6,52	94,39	12,13	3,21	99,78	3,43
30,0 - 40,0	2,67	97,06	5,61	0,22	100,00	0,22
40,0 - 50,0	1,80	98,86	2,69	-	-	-
50,0 - 60,0	0,89	99,75	1,14	-	-	-
60,0 - 80,0	0,25	100,00	0,25	-	-	-
80,0 - 100,0	-	-	-	-	-	-
+ 100,0	-	-	-	-	-	-



Graf 6 Stanovení dělící velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 20 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=4\text{ mm}$ - bolus

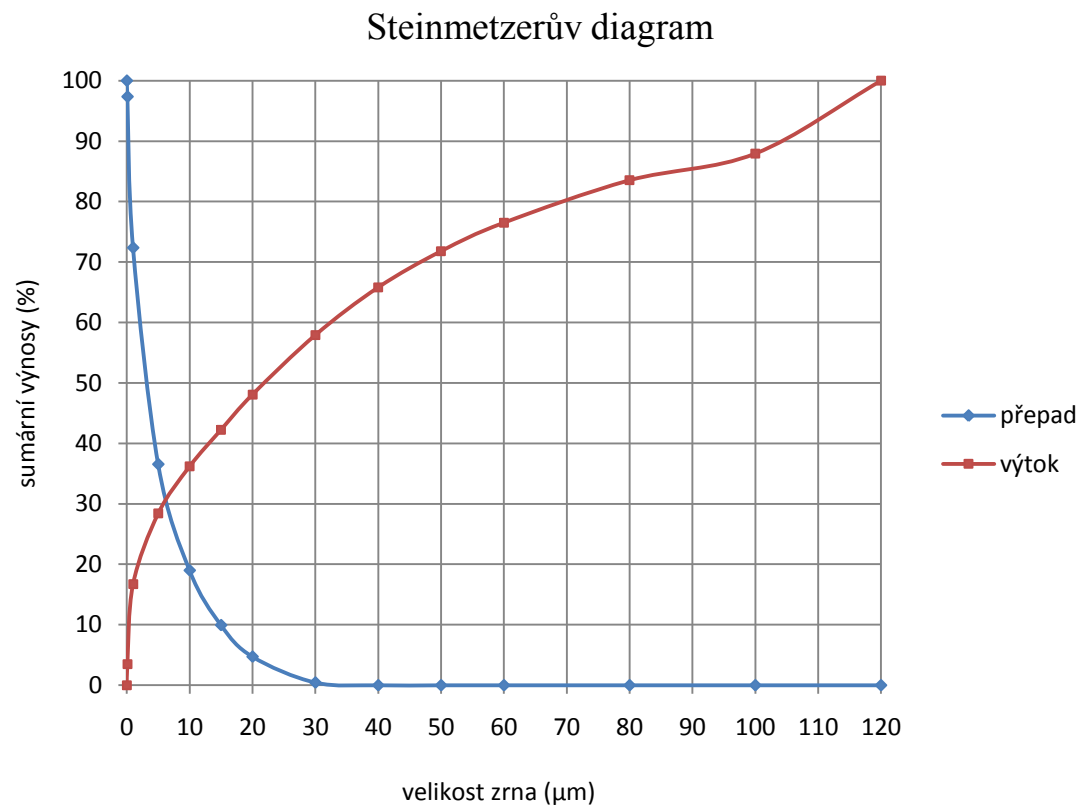
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	1,18	1,18	100,00	2,73	2,73	100,00
0,1 - 1,0	4,36	5,54	98,82	24,49	27,22	97,27
1,0 - 5,0	9,88	15,42	94,46	35,31	62,53	72,78
5,0 - 10,0	4,76	20,18	84,58	17,88	80,41	37,47
10,0 - 15,0	4,81	24,99	79,82	9,09	89,50	19,59
15,0 - 20,0	3,02	28,01	75,01	5,40	94,90	10,50
20,0 - 30,0	3,48	31,49	71,99	4,61	99,51	5,10
30,0 - 40,0	2,13	33,62	68,51	0,49	100,00	0,49
40,0 - 50,0	3,40	37,02	66,38	-	-	-
50,0 - 60,0	4,88	41,90	62,98	-	-	-
60,0 - 80,0	8,35	50,25	58,10	-	-	-
80,0 - 100,0	7,50	57,75	49,75	-	-	-
+ 100,0	42,25	100,00	42,25	-	-	-



Graf 7 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm - bolus

Tabulka 21 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ - bolus

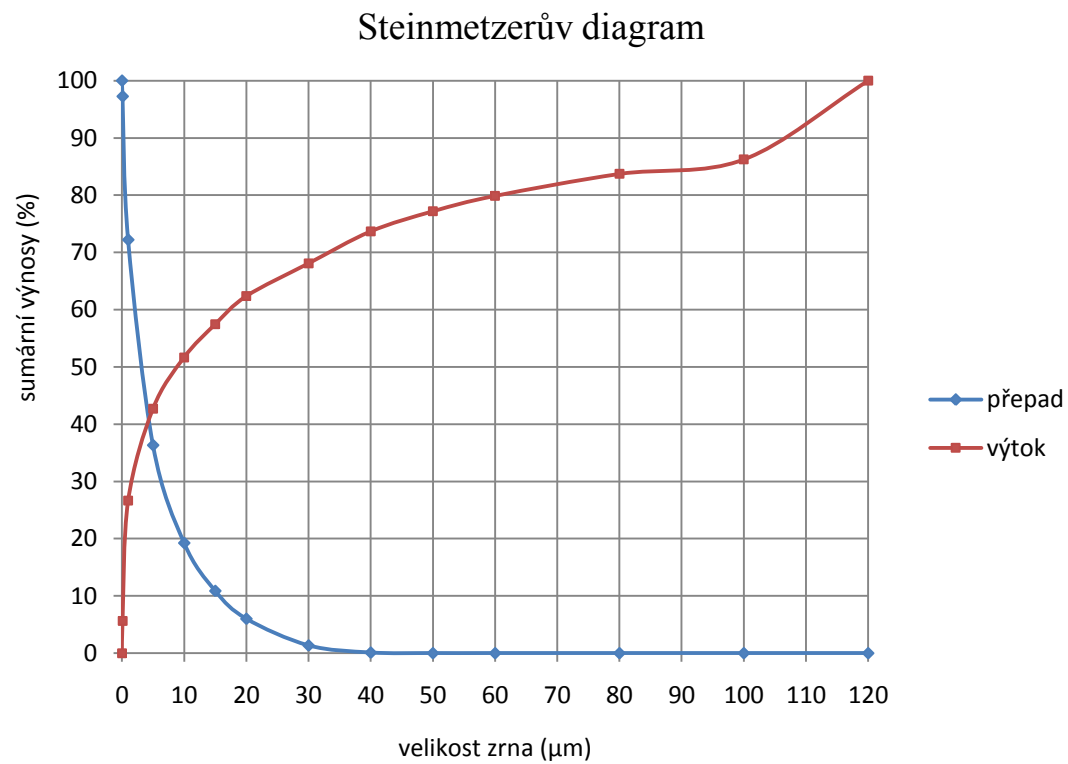
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	3,47	3,47	100,00	2,64	2,64	100,00
0,1 - 1,0	13,22	16,69	96,53	24,99	27,63	97,36
1,0 - 5,0	11,70	28,39	83,31	35,81	63,44	72,37
5,0 - 10,0	7,79	36,18	71,61	17,56	81,00	36,56
10,0 - 15,0	6,07	42,25	63,82	9,06	90,06	19,00
15,0 - 20,0	5,83	48,08	57,75	5,21	95,27	9,94
20,0 - 30,0	9,84	57,92	51,92	4,28	99,55	4,73
30,0 - 40,0	7,89	65,81	42,08	0,45	100,00	0,45
40,0 - 50,0	5,99	71,80	34,19	-	-	-
50,0 - 60,0	4,71	76,51	28,320	-	-	-
60,0 - 80,0	7,03	83,54	23,49	-	-	-
80,0 - 100,0	4,41	87,95	16,46	-	-	-
+ 100,0	12,05	100,00	12,05	-	-	-



Graf 8 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 22 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - bolus

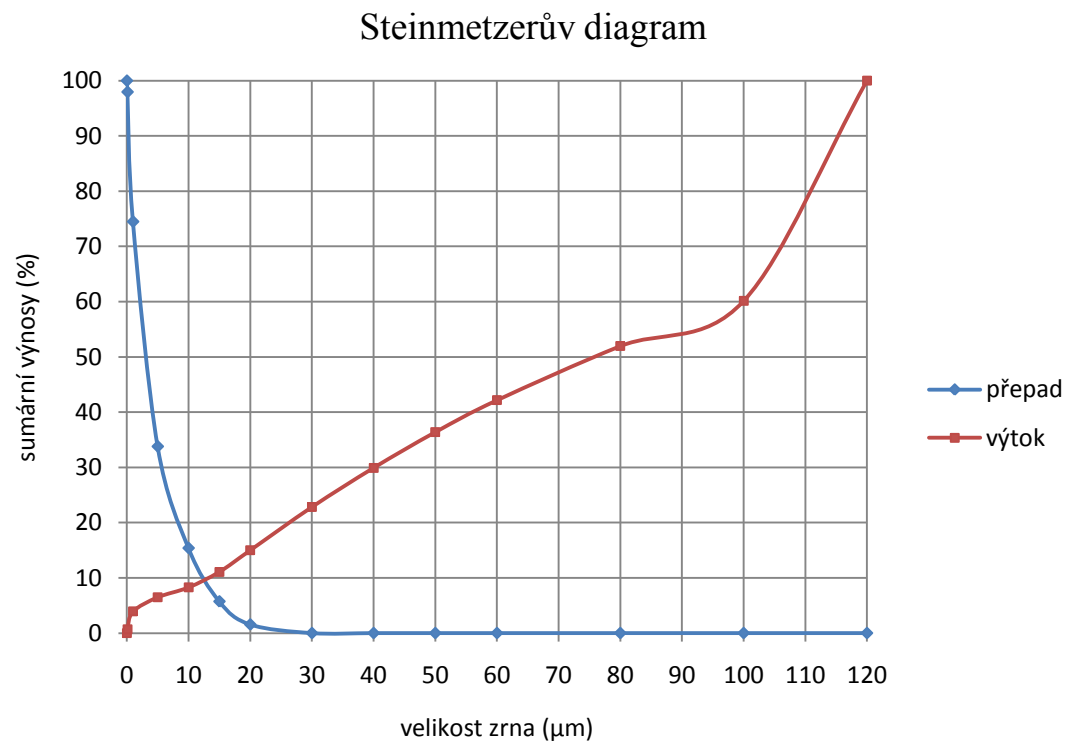
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	5,64	5,64	100,00	2,74	2,74	100,00
0,1 - 1,0	20,99	26,63	94,36	25,05	27,79	97,26
1,0 - 5,0	16,09	42,72	73,37	35,88	63,67	72,21
5,0 - 10,0	8,95	51,67	57,28	17,08	80,75	36,33
10,0 - 15,0	5,79	57,46	48,33	8,37	89,12	19,25
15,0 - 20,0	4,91	62,37	42,54	4,87	93,99	10,88
20,0 - 30,0	6,71	68,09	37,63	4,66	98,65	6,01
30,0 - 40,0	4,60	73,68	30,92	1,25	99,90	1,35
40,0 - 50,0	3,51	77,19	26,32	0,10	100,00	0,10
50,0 - 60,0	2,69	79,88	22,81	-	-	-
60,0 - 80,0	3,84	83,72	20,12	-	-	-
80,0 - 100,0	2,52	86,24	16,28	-	-	-
+ 100,0	13,76	100,00	13,76	-	-	-



Graf 9 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - bolus

Tabulka 23 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=4\text{ mm}$ -okr

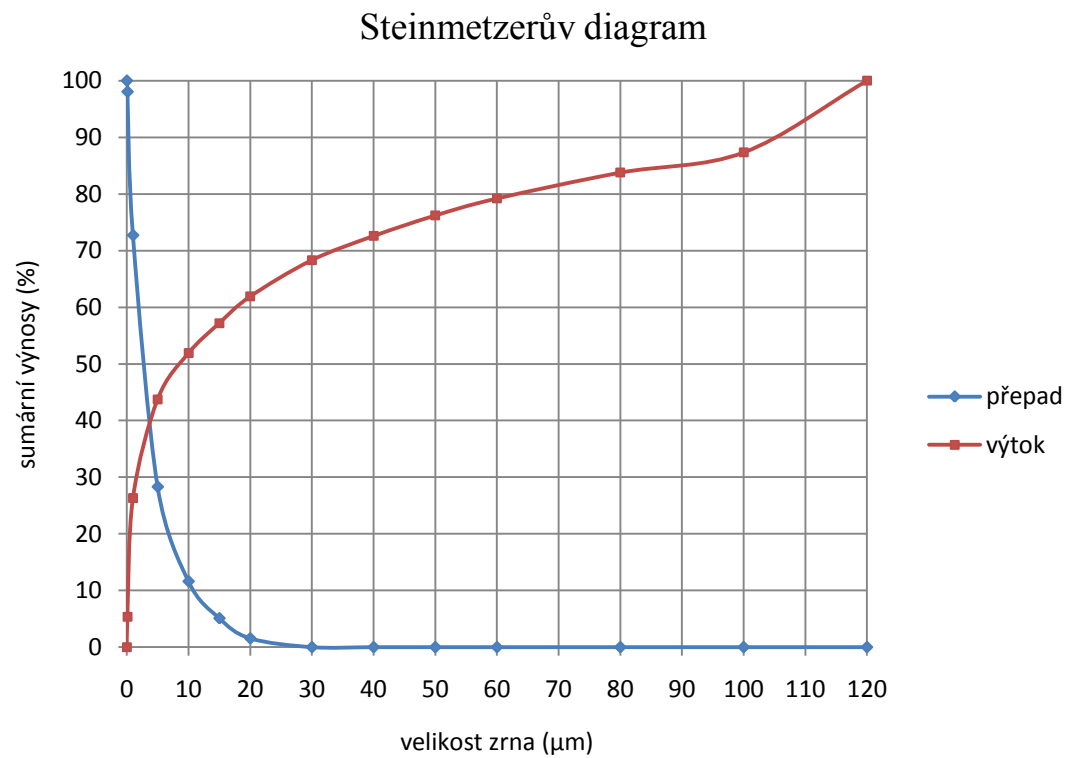
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	0,70	0,70	100,00	2,04	2,04	100,00
0,1 - 1,0	3,22	3,92	99,30	23,47	25,51	97,96
1,0 - 5,0	2,58	6,50	96,08	40,70	66,21	74,49
5,0 - 10,0	1,79	8,29	93,5	18,4	84,61	33,79
10,0 - 15,0	2,81	11,10	91,71	9,66	94,27	15,39
15,0 - 20,0	3,90	15,00	88,9	4,17	98,44	5,73
20,0 - 30,0	7,83	22,83	85,00	1,56	100,00	1,56
30,0 - 40,0	7,09	29,92	77,17	-	-	-
40,0 - 50,0	6,46	36,38	70,08	-	-	-
50,0 - 60,0	5,78	42,16	63,62	-	-	-
60,0 - 80,0	9,80	51,96	57,84	-	-	-
80,0 - 100,0	8,16	60,12	48,04	-	-	-
+ 100,0	39,88	100,00	39,88	-	-	-



Graf 10 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=4\text{ mm-okr}$

Tabulka 24 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ -okr

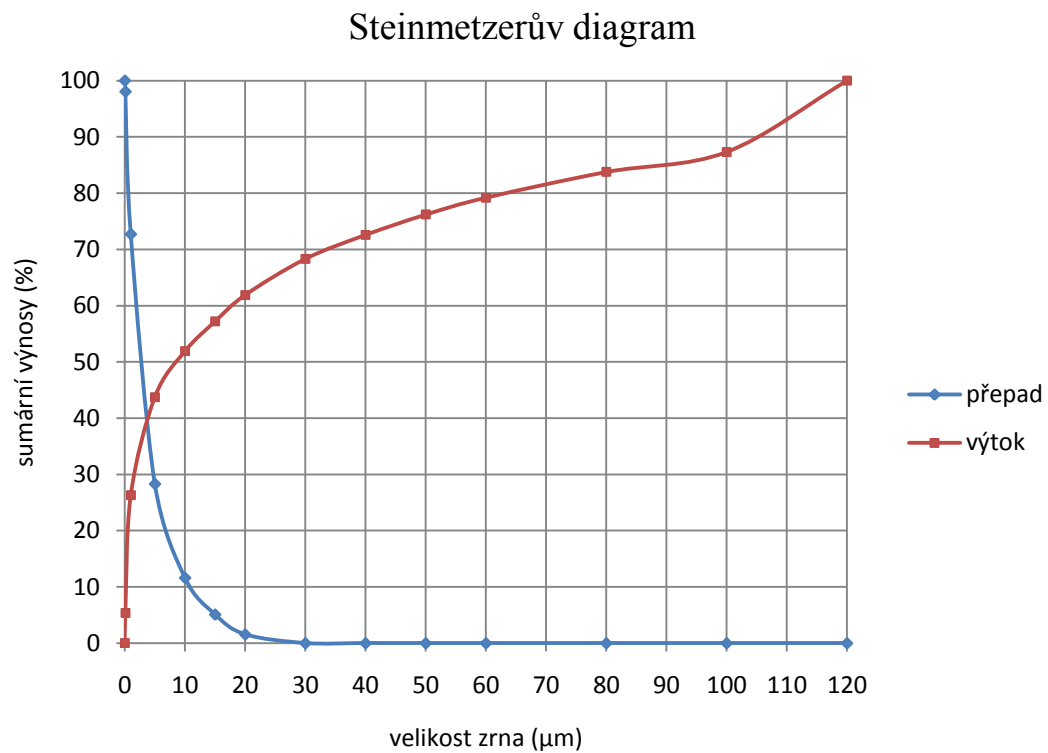
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	3,29	3,29	100,00	2,09	2,09	100,00
0,1 - 1,0	13,24	16,53	96,71	26,47	28,56	97,91
1,0 - 5,0	13,88	30,41	83,47	41,91	70,47	71,44
5,0 - 10,0	9,02	39,43	69,59	16,63	87,10	29,53
10,0 - 15,0	7,54	46,97	60,57	7,22	94,32	12,90
15,0 - 20,0	5,40	52,37	53,03	3,91	98,23	5,68
20,0 - 30,0	12,42	64,79	47,63	1,77	100,00	1,77
30,0 - 40,0	9,84	74,63	35,21	-	-	-
40,0 - 50,0	8,40	83,03	25,37	-	-	-
50,0 - 60,0	7,01	90,04	16,97	-	-	-
60,0 - 80,0	7,59	97,63	9,96	-	-	-
80,0 - 100,0	2,15	99,78	2,37	-	-	-
+ 100,0	0,22	100,00	0,22	-	-	-



Graf 11 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=8$ mm-okr

Tabulka 25 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=16\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ -okr

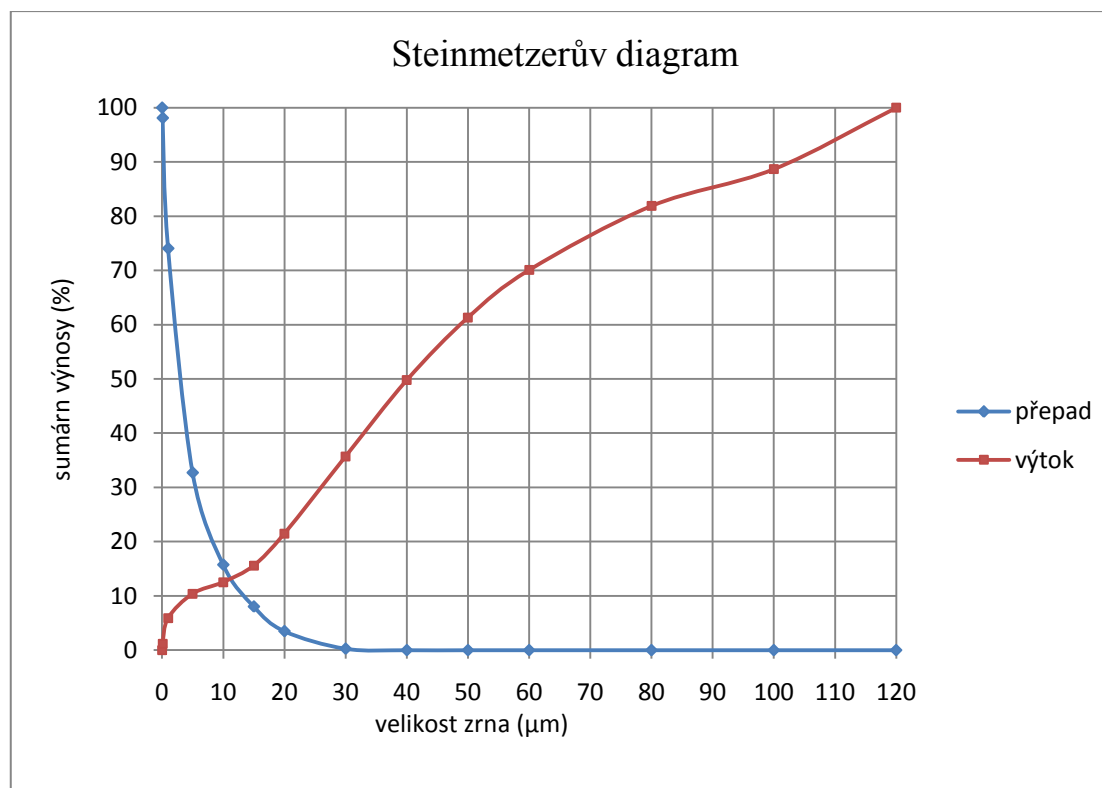
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	5,35	5,35	100,00	1,95	1,95	100,00
0,1 - 1,0	20,96	26,31	94,65	25,33	27,28	98,05
1,0 - 5,0	17,43	43,74	73,69	44,41	71,69	72,72
5,0 - 10,0	8,16	51,90	56,26	16,69	88,38	28,31
10,0 - 15,0	5,3	57,20	48,10	6,52	94,90	11,62
15,0 - 20,0	4,70	61,90	42,8	3,54	98,44	5,1
20,0 - 30,0	6,42	68,32	38,10	1,56	100,00	1,56
30,0 - 40,0	4,26	72,58	31,68	-	-	-
40,0 - 50,0	3,62	76,20	27,42	-	-	-
50,0 - 60,0	3,00	79,20	23,80	-	-	-
60,0 - 80,0	4,57	83,77	20,80	-	-	-
80,0 - 100,0	3,56	87,33	16,23	-	-	-
+ 100,0	12,67	100,00	12,67	-	-	-



Graf 12 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=11$ mm-okr

Tabulka 26 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm - okr

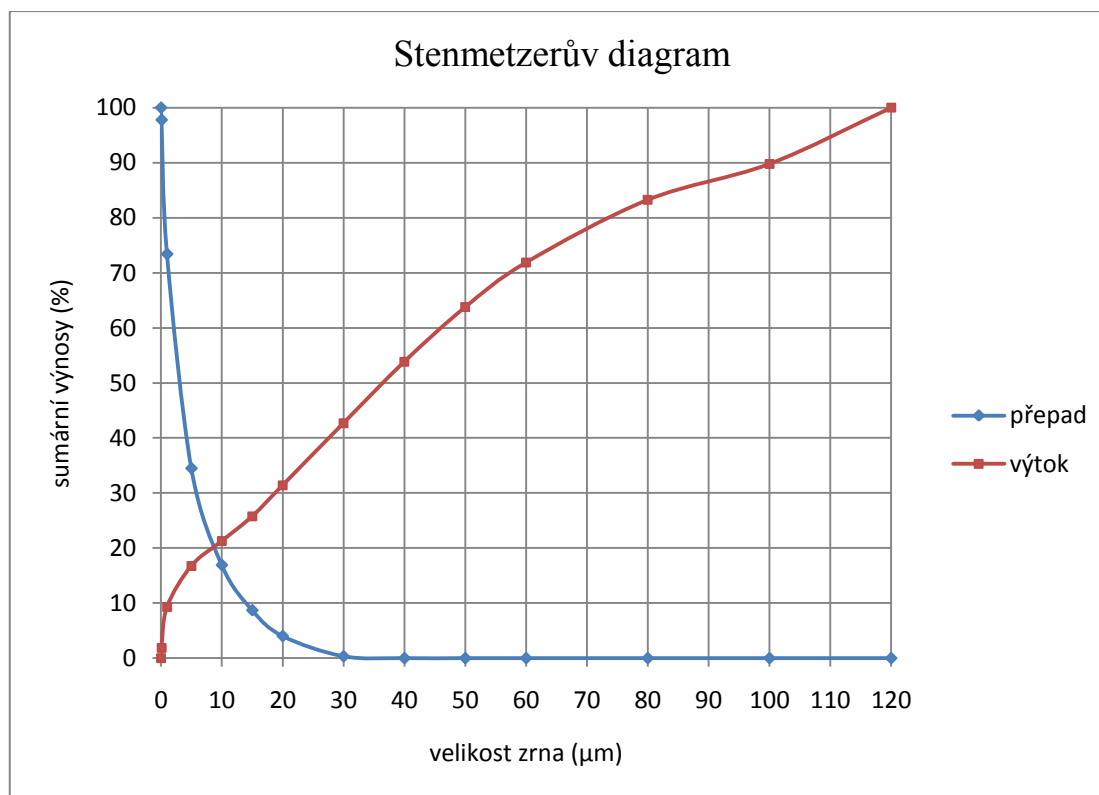
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	1,16	1,16	100,00	1,89	1,89	100,00
0,1 - 1,0	4,75	5,91	98,84	24,05	25,94	98,11
1,0 - 5,0	4,48	10,39	94,09	41,34	67,28	74,06
5,0 - 10,0	2,14	12,53	89,61	16,97	84,25	32,72
10,0 - 15,0	3,06	15,59	87,47	7,71	91,96	15,75
15,0 - 20,0	5,89	21,48	84,41	4,54	96,50	8,04
20,0 - 30,0	14,23	35,71	78,52	3,23	99,73	3,50
30,0 - 40,0	14,06	49,77	64,29	0,27	100,00	0,27
40,0 - 50,0	11,55	61,32	50,23	-	-	-
50,0 - 60,0	8,76	70,08	38,68	-	-	-
60,0 - 80,0	11,81	81,89	29,92	-	-	-
80,0 - 100,0	6,79	88,68	18,11	-	-	-
+ 100,0	11,32	100,00	11,32	-	-	-



Graf 13 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm-okr

Tabulka 27 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm}$ - okr

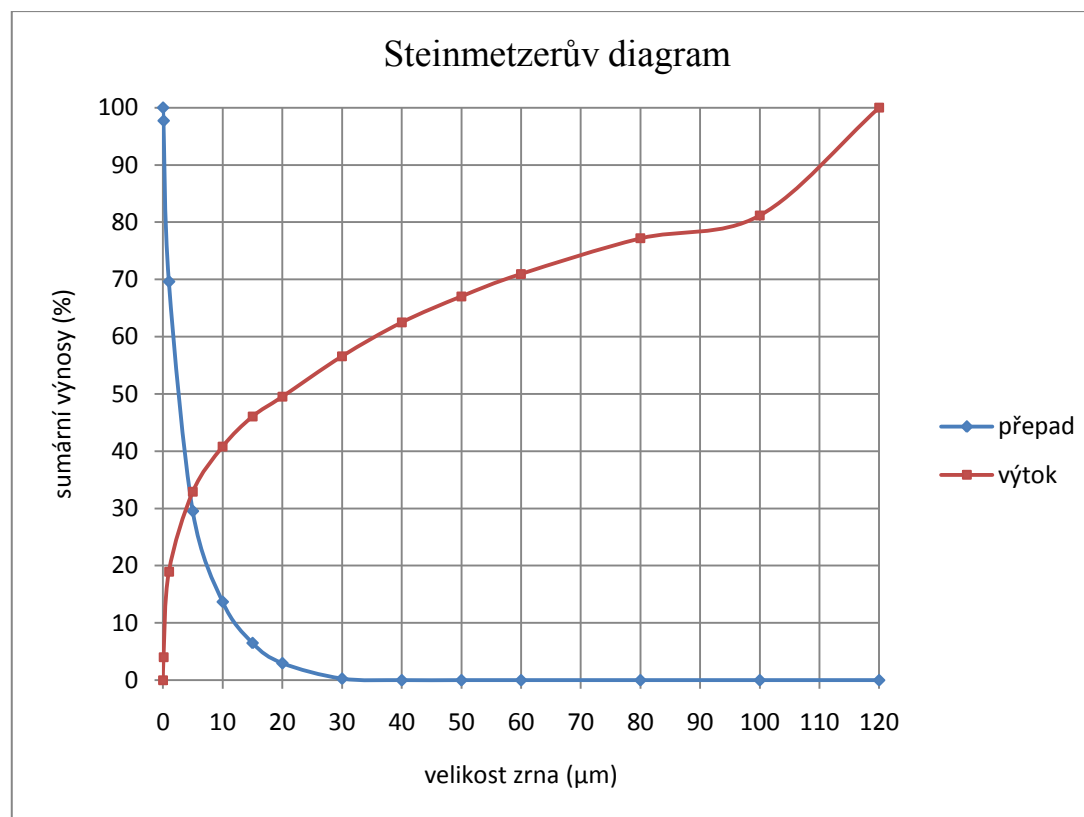
zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	1,86	1,86	100,00	2,22	2,22	100,00
0,1 - 1,0	7,42	9,28	98,14	24,37	26,59	97,78
1,0 - 5,0	7,48	16,76	90,72	38,92	65,51	73,41
5,0 - 10,0	4,51	21,27	83,24	17,58	83,09	34,49
10,0 - 15,0	4,5	25,77	78,73	8,2	91,29	16,91
15,0 - 20,0	5,64	31,41	74,23	4,70	95,99	8,71
20,0 - 30,0	11,29	42,70	68,59	3,67	99,66	4,01
30,0 - 40,0	11,16	53,86	57,30	0,34	100,00	0,34
40,0 - 50,0	9,91	63,77	46,14	-	-	-
50,0 - 60,0	8,11	71,88	36,23	-	-	-
60,0 - 80,0	11,39	83,27	28,12	-	-	-
80,0 - 100,0	6,53	89,80	16,73	-	-	-
+ 100,0	10,20	100,00	10,20	-	-	-



Graf 14 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=8\text{ mm-okr}$

Tabulka 28 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13\text{ mm}$, $d_2=20\text{ mm}$, $d_3=11\text{ mm}$ - okr

zrnitost [μm]	výtok			přepad		
	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]	hmotnostní výnos [%]	podsítné [%]	nadsítné [%]
- 0,1	4,00	4,00	100,00	2,28	2,28	100,00
0,1 - 1,0	14,95	18,95	96,00	28,09	30,37	97,72
1,0 - 5,0	13,94	32,89	81,05	40,09	70,46	69,63
5,0 - 10,0	7,9	40,79	67,11	15,85	86,31	29,54
10,0 - 15,0	5,26	46,05	59,21	7,19	93,50	13,69
15,0 - 20,0	3,46	49,51	53,95	3,53	97,03	6,5
20,0 - 30,0	7,07	56,58	50,49	2,7	99,73	2,97
30,0 - 40,0	5,91	62,49	43,42	0,27	100,00	0,27
40,0 - 50,0	4,55	67,04	37,51	-	-	-
50,0 - 60,0	3,92	70,96	32,96	-	-	-
60,0 - 80,0	6,21	77,17	29,04	-	-	-
80,0 - 100,0	4,00	81,17	22,83	-	-	-
+ 100,0	18,83	100,00	18,83	-	-	-



Graf 15 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=11$ mm-okr

Tabulka 29 Výtěžnost zrna pod 30 μm při separaci na hydrocyklonu – vzorek bolus

produkt	d1 [mm]	d2 [mm]	d3 [mm]	hmotnostní výnos [%]	obsah zrna pod 30 µm [%]	výtěžnost zrna pod 30 µm [%]
výtok	13	12	4	19,62	50,02	10,92
přepad				80,38	99,58	89,08
přívod				100,00	89,86	100,00
výtok	13	12	8	39,38	84,94	35,62
přepad				60,62	99,73	64,38
přívod				100,00	93,91	100,00
výtok	13	12	11	59,75	93,30	58,13
přepad				40,25	99,75	41,87
přívod				100,00	95,90	100,00
výtok	13	16	4	14,34	55,30	8,50
přepad				85,66	99,60	91,50
přívod				100,00	93,25	100,00
výtok	13	16	8	23,00	65,92	16,51
přepad				77,00	99,95	83,49
přívod				100,00	91,85	100,00
výtok	13	16	11	29,83	94,39	28,68
přepad				70,17	99,78	71,32
přívod				100,00	98,17	100,00
výtok	13	20	4	7,90	31,49	2,63
přepad				92,10	99,51	97,37
přívod				100,00	94,16	100,00
výtok	13	20	8	14,47	57,92	9,14
přepad				85,26	99,55	90,86
přívod				100,00	93,41	100,00
výtok	13	20	11	23,70	69,08	17,87
přepad				76,30	98,65	82,13
přívod				100,00	91,64	100,00

Tabulka 30 Výtěžnost zrna pod 30 μm při separaci na hydrocyklonu – vzorek okr

produkt	d1 [mm]	d2 [mm]	d3 [mm]	hmotnostní výnos [%]	obsah zrna pod 30 μm [%]	výtěžnost zrna pod 30 μm [%]
výtok	13	16	4	76,50	22,83	42,61
přepad				23,50	100,00	57,39
přívod				100,00	40,98	100,00
výtok	13	16	8	46,70	64,79	36,19
přepad				53,30	100,00	63,81
přívod				100,00	83,57	100,00
výtok	13	16	11	62,80	68,32	53,54
přepad				37,20	100,00	46,46
přívod				100,00	80,11	100,00
výtok	13	20	4	30,60	35,71	13,63
přepad				69,40	99,73	86,37
přívod				100,00	80,14	100,00
výtok	13	20	8	58,30	42,70	37,46
přepad				41,70	99,66	62,54
přívod				100,00	66,45	100,00
výtok	13	20	11	38,20	56,58	25,95
přepad				61,80	99,73	74,05
přívod				100,00	83,25	100,00

Tabulka 31 Chemická analýza produktů separace na hydrocyklonu

prvek	jednotka	výtok (odpad)	přepad (produkt)
Mg	hmot. %	0,45	0,69
Al	hmot. %	16,2	16,1
Si	hmot. %	16,4	15,7
K	hmot. %	0,19	0,13
Ca	hmot. %	0,23	0,24
Ti	hmot. %	4,7	7,0
Fe	hmot. %	13,2	14,5
V	mg/kg	400	550
Cr	mg/kg	190	100
Cd	mg/kg	< 0,5	< 0,5
Sn	mg/kg	8,0	9,5
Sb	mg/kg	1,2	1,5
Mn	mg/kg	430	180
Ni	mg/kg	62	52
Cu	mg/kg	53	54
Zn	mg/kg	51	44
As	mg/kg	7,6	8,1
Ba	mg/kg	1180	1690
Hg	mg/kg	< 0,5	< 0,5
Pb	mg/kg	23	31

Z tabulky 31 vyplývá, že odpad po hydrocyklonové úpravě bolusového pigmentu obsahuje ještě 4,7 % titanu, který je zde obsažen ve formě minerálu anatasu. Vzhledem k jeho rostoucí ceně na trhu by bylo vhodné získat tento minerál z technologického odpadu (popřípadě z původního vzorku) některou z dostupných úpravnických technologií nebo hydrometalurgicky. Velmi příznivé je také to, že obsah těžkých kovů ve výtoku i přepadu je minimální a tím je surovina vhodná pro další použití.

5.1.3. Dílčí závěr

Podle Steinmetzerových diagramů se jako optimální nastavení pro vzorek bolus jeví kombinace průměru hydrocyklonu 50 mm, vstupní trysky 13 mm, přepadové trysky 12 mm a výtokové trysky 4 mm s úhlem kónické části 10° a vstupním tlakem 0,1 MPa (v grafu 1), v tomto případě je výtěžnost 89 % (tabulka 23), a dále nastavení v kombinaci průměru hydrocyklonu 50 mm, vstupní trysky 13 mm, přepadové trysky 20 mm a výtokové trysky 4 mm s úhlem kónické části 10° a vstupním tlakem 0,1 MPa (v grafu 7). Ve druhém případě je výtěžnost přes 97 %. Těmito kombinacím odpovídají dělicí velikosti zrna okolo 10 μm .

Celkově vyšších výtěžností sledovaných zrnitostních tříd do užitkového produktu (89 - 97 %) se dosáhne při použití výtokové trysky nejmenšího průměru (4 mm). Při použití největší výtokové trysky (11 mm) je naopak výtěžnost velmi nízká a hydrocyklon chybně dělil zrno.

Pro okrovou surovinu se jako nejvhodnější kombinace parametrů hydrocyklonu jeví průměr hydrocyklonu 50 mm, velikost vstupní trysky 13 mm, přepadové trysky 20 mm a výtokové trysky 8 mm s úhlem kónické části 10° a vstupním tlakem 0,1 MPa. V tomto případě je výtěžnost 62,54 %.

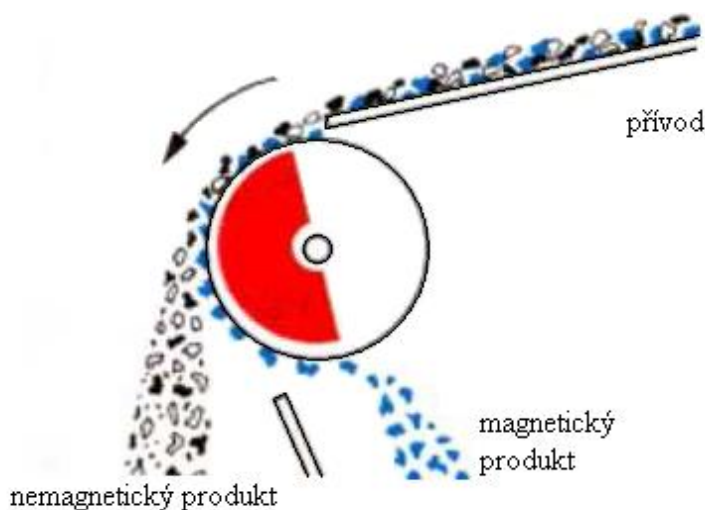
5.2. Příprava Ti pigmentů

5.2.1. Rozdružování v magnetickém poli

Při magnetickém rozdružování (obrázek 28) nerostných surovin jsou využívány zejména přirozené magnetické vlastnosti nerostných surovin. U některých nerostů je však možno uměle měnit jejich magnetickou vodivost. Nejčastěji jsou k tomuto účelu uplatňovány různé pražící procesy, jako např. proces magnetizačního pražení, při kterém se zároveň mění i chemické složení.

Magnetické rozdružování nerostů je závislé na jejich magnetických vlastnostech. Z toho vyplývá, že pro slabě magnetické látky je nutno používat rozdružovačů s vysokou intenzitou magnetického pole a pro silně magnetické látky rozdružovače nízkointenzitní.

Při magnetickém rozdružování hraje podstatnou roli jemnost přiváděné suroviny. Při tom platí, že účinnost rozdružování klesá se zmenšující se velikostí zrna. Při velikosti pod 0,2 mm není již dosahována potřebná selektivita. Částice těchto velikostí je možné rozdružovat s potřebnou selektivitou již jen za mokra.



Obrázek 28 Schéma magnetického rozdružování [26]

Laboratorní zkoušky magnetické separace

Laboratorní experimenty zaměřené na využití magnetického rozdělování byly v první fázi provedeny suchou cestou s použitím diskového magnetického rozdělovače UVR v rozsahu magnetické indukce 0,1 až 0,8 T (obrázek 29). Provedena byla frakční magnetická analýza, při níž byly získány frakce, lišící se magnetickou susceptibilitou. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 32 a 33. Hodnota objemové magnetické susceptibility u vzorku bolusu ($351,93 \cdot 10^{-6}$ j.SI) i okru ($244,42 \cdot 10^{-6}$ j.SI) byla stanovena na přístroji KAPPABRIDGE KLY-2 (homogenita pole 0,2 %, intenzita magnetického pole $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, frekvence 920 Hz).

Tabulka 32 *Frakční magnetické rozdělování vzorku okru*

indukce [T]	výnos [%]	Ti [%]	Fe [%]	výtěžnost Ti [%]	výtěžnost Fe [%]
0,23	19,9	6,47	14,9	19,10	22,90
0,31	24,4	6,74	12,7	24,40	23,93
0,37	33,3	6,90	12,2	34,09	31,37
0,40	12,2	6,76	12,2	12,24	11,49
NMP	10,2	6,72	13,1	10,17	10,31
celkem	100,0	6,74	12,95	100,00	100,00
objemová magnetická susceptibilita k-LF [10^{-6} j.SI]					244,42

Tabulka 33 *Frakční magnetické rozdělování vzorku bolus*

indukce [T]	výnos [%]	Ti [%]	Fe [%]	výtěžnost Ti [%]	výtěžnost Fe [%]
0,15	3,0	3,51	27,8	3,38	3,49
0,23	12,4	3,38	24,5	13,32	12,60
0,31	27,0	3,34	26,6	28,70	29,83
0,53	43,7	3,15	24,9	43,79	45,17
0,75	9,6	3,07	21,0	9,41	8,40
0,83	0,6	3,02	10,4	0,59	0,27
NMP	3,6	0,71	1,59	0,81	0,24
celkem	100,0	3,15	24,10	100,00	100,00
objemová magnetická susceptibilita k-LF [10^{-6} j.SI]					351,93



Obrázek 29 *Laboratorní magnetický separátor UVR*

Ve druhé fázi bylo použito magnetizační pražení bolusové suroviny v muflové peci pro zlepšení magnetických vlastností složek suroviny. Změnu magnetické susceptibility udává tabulka 34. Pro následnou magnetickou separaci byl použit vzorek pražený v muflové peci při teplotě 750°C (doba náběhu 30 minut, doba pražení 120 minut). Takto zpracovaný materiál byl opět podroben magnetickému rozdělování za sucha na separátoru UVR v rozsahu indukce 0,1 až 0,8 T. Výsledky magnetické separace pražené bolusové suroviny udává tabulka 35.

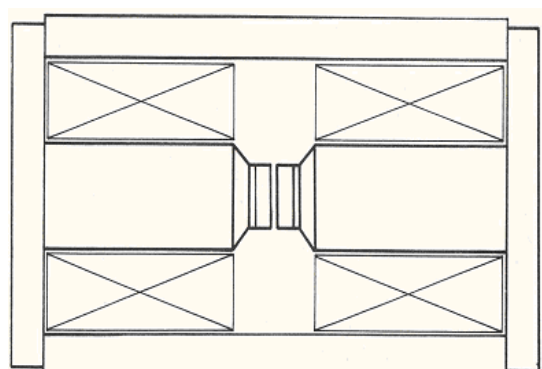
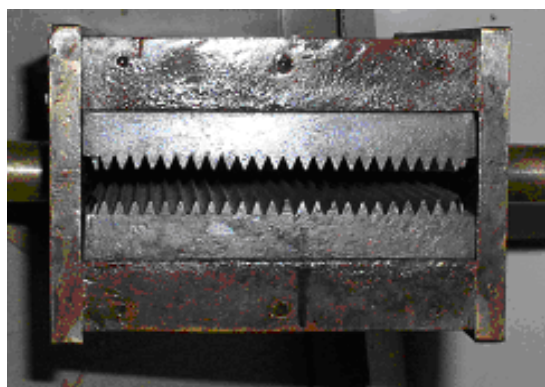
Tabulka 34 *Magnetizační pražení*

teplota [°C]	doba pražení [min]	κ -LF [10 ⁻⁶ J.SI]	χ -LF [10 ⁻⁶ m ³ .kg ⁻¹]
600	15	610,7	7,907
600	30	4026,4	57,430
600	60	2747,0	36,228
750	15	1957,1	25,590
750	30	1651,3	19,099
750	60	4925,8	67,732
900	15	2592,6	32,814
900	30	1336,9	17,099
900	60	1126,1	13,270

Tabulka 35 *Magnetická separace po předchozím pražení*

indukce [T]	výnos [%]	Ti [%]	Fe [%]	výtěžnost Ti [%]	výtěžnost Fe [%]
0,15	73,5	3,76	32,1	75,26	88,31
0,23	10,1	4,65	19,2	12,76	7,24
0,31	3,0	5,05	15,9	4,15	1,80
0,53	3,4	4,17	11,3	3,19	1,45
0,75	3,0	2,68	6,15	2,20	0,69
0,83	2,5	1,34	3,33	0,91	0,31
NMP	4,5	0,66	1,12	0,81	0,19
celkem	100,0	3,67	26,70	100,00	100,00

Nakonec byly laboratorní experimenty zaměřeny na "mokré" magnetické rozdělování. Příprava magnetických frakcí bolusové suroviny se uskutečnila na magnetickém separátoru JONES (obrázek 30) za mokra.

**Obrázek 30** *Schematické znázornění rozdělovače JONES***Obrázek 31** *Kazeta magnetického separátoru vyložená rýhovanými deskami*



Obrázek 32 Rýhované desky separátoru JONES

Experimenty byly provedeny na Ústavu geotechniky SAV Košice. Po přípravě vodných suspenzí za přídavku povrchově aktivních látek proběhlo rozduřování v kazetě, umístěné mezi póly separátoru (obrázek 31). Kazeta byla vyložena rýhovanými deskami, zobrazenými na obrázku 32, pro zabezpečení dostatečně vysokého gradientu magnetického pole. Podobně jako při rozduřování suchou cestou byla realizována frakční magnetická separace. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 36 pro bolus mletý a v tabulce 37 pro bolus písky.

Tabulka 36 Magnetické rozduřování na mokré cestě vzorku bolus mletý

indukce [T]	hmotnostní výnos [%]	objemová magnetická susceptibilita κ [$\times 10^{-6}$ j. SI]	Obsah Ti [%]	Obsah Fe [%]
0,15	0,23	2 285,28	4,81	18,4
0,30	0,09	2 217,21	4,12	28,0
0,50	2,03	676,78	3,71	28,0
0,80	3,97	582,30	3,46	25,2
1,20	10,10	492,58	4,14	26,5
NMP	83,59	308,88	5,73	17,6
celkem	100,00	351,93		

Tabulka 37 *Magnetické rozdělování na mokré cestě vzorku bolus písky*

indukce [T]	hmotnostní výnos [%]	objemová magnetická susceptibilita κ [$\times 10^{-6}$ j. SI]	Obsah Ti [%]	Obsah Fe [%]
0,15	0,31	10996,89	3,04	24,7
0,30	0,85	2468,82	2,68	29,8
0,50	2,45	809,88	2,62	31,8
0,80	15,27	633,73	2,28	32,2
1,20	45,42	561,91	2,46	29,2
NMP	35,70	230,86	3,91	13,8
celkem	100,00	508,72		

Po všech separacích byly vzorky předány Centru nanotechnologií pro určení obsahu Fe a Ti. Tyto prvky byly stanoveny metodou ICP-AES.

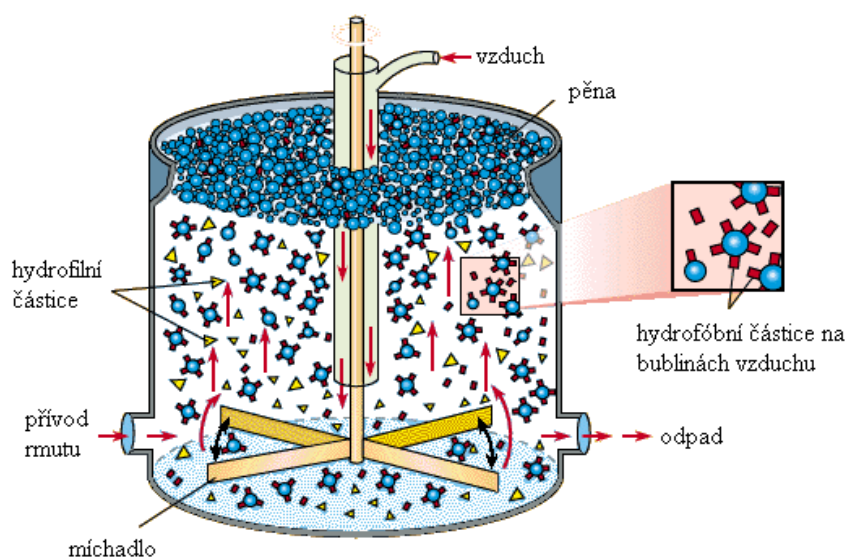
Dílčí závěr

Při experimentech zaměřených na magnetické rozdělování bolusové suroviny byla provedena separace mokrou i suchou cestou. Z dat uvedených v tabulkách 32 až 37 plyne, že z hlediska separace podílů železa se jeví magnetické rozdělování za sucha jako vhodnější metoda (a to i při nižších hodnotách použité magnetické indukce) i přesto, že podle odborné literatury je pro jemnozrnné materiály pod 0,2 mm vhodnější rozdělování za mokra. Podle hodnot objemové magnetické susceptibility uvedených v tabulkách 36 a 37 můžeme všechny magnetické frakce i původní vzorky zařadit mezi paramagnetika, přičemž susceptibility jednotlivých frakcí jsou porovnatelné s hematitem ($350 - 1485 \cdot 10^{-6}$ j.SI) a rutilem ($2243 - 2297 \cdot 10^{-6}$ j.SI), případně ilmenitem ($4720 - 18800 \cdot 10^{-6}$ j.SI). Magnetizační pražení bolusové suroviny v muflové peci přineslo zvýšení objemové magnetické susceptibility až na hodnotu $4926 \cdot 10^{-6}$ j.SI, což se příznivě projevilo při následné suché magnetické separaci podstatným nárůstem hmotnostního výnosu magnetického produktu při nejnižší magnetické indukci pole a zachování přibližně stejného výnosu a obsahu železa v nemagnetickém produktu. Chování anatasu v bolusovém materiálu nesplnilo očekávané předpoklady. Titan při rozdělování za sucha v podstatě kopíruje přechod železa do jednotlivých produktů (se snižujícím se obsahem železa se také snižuje obsah titanu). U mokré magnetické separace jsou nejvyšší obsahy titanu v první (nejvíce magnetické) a poslední (nemagnetické) frakci.

Z uvedených experimentů za sucha i za mokra se tedy jeví jako zřejmé, že anatas je v bolusové surovině přítomen ve formě velmi jemných prorostlin s minerály železa popřípadě kaolinitu a bez dalšího, ekonomicky a realizačně velmi náročného mletí není možno jej magnetickou separací získat. Magnetické rozdělování není tedy možno považovat za metodu, vhodnou pro získávání anatasového produktu.

5.2.2. Flotace

S ohledem na mineralogické složení suroviny byly pro flotační experimenty zvoleny takové technologické postupy, jaké jsou používány při úpravě kaolínových surovin. Ta se obvykle děje přímou flotací kaolinitu, a to i tehdy, tvoří-li kaolinit v surovině majoritní podíl. V těchto flotačních postupech je obvykle používáno činidel na bázi mastných kyselin, které mají jak sběrací, tak pěnící účinky. Při výrobě jakostních kaolínů se však v dnešní době používá především obrácená flotace, zaměřená na odstranění barvicích příměsí (oxidů železa a titanu). Za tímto účelem byly v nedávné době vyvinuty nové flotační sběrače na bázi kyseliny hydroxamové. Typický proces flotace surovin na bázi kaolínů spočívá v intenzivním odkalení suroviny a intenzivní agitaci suroviny s flotačním sběračem, při vysokém zahuštění rmutu nad 50 %. Na obrázku 33 je uvedeno zjednodušené schéma flotace. [1]



Obrázek 33 Schéma flotační úpravy [23]

Laboratorní zkoušky flotační úpravy

V rámci experimentálních prací, zaměřených na odzkoušení flotačních metod pro získávání TiO_2 byla vyzkoušena jak metoda přímé flotace, tak obrácená flotace.

Pro flotaci byly použity následující flotační činidla:

- **Flotisor SM-15** (výrobce Clariant) - představuje chemicky směs monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné. Je doporučován pro flotaci barvicích přísad (oxidů Fe a Ti) ze sklářských písků a podobných surovin. Obvykle se používá ve směsi s flotačními sběrači na bázi mastných kyselin. Nevyžaduje použití flotačních pěničů.
- **Flotisor V-2875** (výrobce Clariant) - je sběrač na bázi alkyl-sulfosuccimátu. Je doporučován pro flotaci oxidů Fe a Ti ze sklářských písků a podobných surovin. Může být kombinován s Flotisorem SM-15. Má sběrací i pěnicí účinky.
- **Flotisor FS-2** (výrobce Clariant) - je sběrač na bázi mastných kyselin, používaný jako součást sběrných přísad pro flotaci silikátových minerálů.
- **AERO 708** (výrobce Cytec) - je anionaktivní sběrač na bázi mastných kyselin, doporučovaný výrobcem pro flotaci silikátových surovin.
- **AERO 6493** (výrobce Cytec) - je anionaktivní sběrač na bázi kyseliny hydroxamové. Je doporučován pro flotaci oxidických minerálů Fe a Ti z kaolínových surovin.
- **Flotanol C-7** (výrobce Clariant) - je používán jako flotační pěnič na bázi polypropylenglykolu.
- **Vodní sklo** - používá se jako depresor křemene a silikátů.

Použitá surovina pro flotaci, kterou byl hrubý produkt z hydrocyklonové úpravy, nebyla již odkalována, protože k odkalení došlo již při předchozí úpravě promýváním a separací na hydrocyklonu.

Laboratorní zkoušky přímé flotace TiO_2

Experimenty zaměřené na přímou flotaci byly realizovány podle následujících flotačních režimů:

Režim I:

- * sběrač AERO 6493 (1000 gt^{-1}), pěnič Flotanol C-7 (80 gt^{-1})
- * intenzivní promíchání suroviny (60 % tuhé fáze) a agitace vodním sklem (1500 gt^{-1}) po dobu 10 minut
- * agitace suroviny se sběračem AERO 6493 po dobu 10 minut
- * přímá flotace užitečné složky po dobu 7 minut

Tabulka 38 *Výsledky přímé flotace TiO_2 v režimu I*

produkt	hmotnostní výnos [%]	obsah Fe [%]	obsah Ti [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
koncentrát	18,5	24,87	4,32	18,35	20,30
odpad	81,5	25,12	3,85	81,65	79,70
přívod	100,0	25,07	3,94	100,00	100,00

Režim II:

- * sběrač Flotinator SM-15 (1000 gt^{-1})
- * intenzivní promíchání suroviny (60 % tuhé fáze) a agitace vodním sklem po dobu 10 minut
- * agitace suroviny se sběračem Flotinator SM-15 po dobu 10 minut
- * přímá flotace užitečné složky po dobu 7 minut

Tabulka 39 *Výsledky přímé flotace TiO₂ v režimu II*

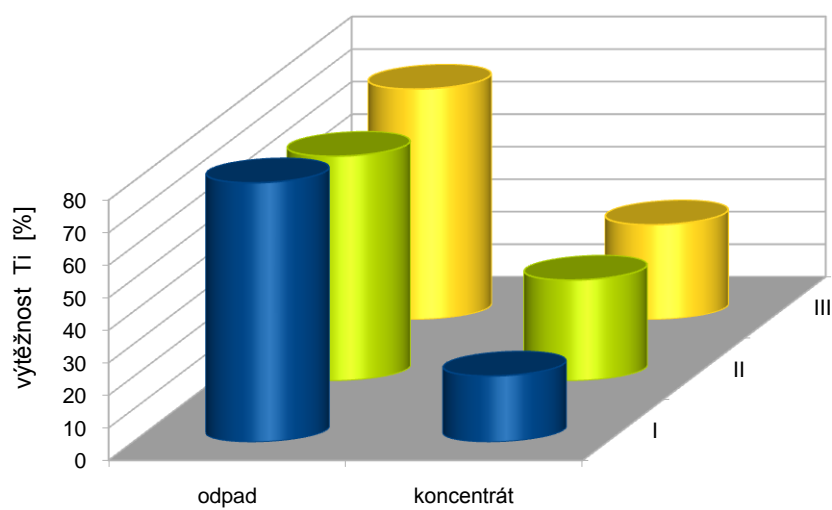
produkt	hmotnostní výnos [%]	obsah Fe [%]	obsah Ti [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
koncentrát	22,6	25,92	5,01	21,79	30,97
odpad	77,4	27,16	3,26	78,21	69,03
přívod	100,0	26,88	3,66	100,00	100,00

Režim III:

- ✱ sběrač Flotinator V-2875 (1000 gt⁻¹)
- ✱ intenzivní promíchání suroviny (60 % tuhé fáze) a agitace vodním sklem po dobu 10 minut
- ✱ agitace suroviny se sběračem Flotinator V-2875 po dobu 10 minut
- ✱ přímá flotace užitečné složky po dobu 7 minut

Tabulka 40 *Výsledky přímé flotace TiO₂ v režimu III*

produkt	hmotnostní výnos [%]	obsah Fe [%]	obsah Ti [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
koncentrát	19,8	23,15	5,63	17,71	29,14
odpad	80,2	26,56	3,38	82,29	70,86
přívod	100,00	25,88	3,83	100,00	100,00



Graf 16 Porovnání výtěžností Ti pro flotační režimy I, II a III

Laboratorní zkoušky nepřímé (obrácené) flotace TiO_2

Experimenty zaměřené na nepřímou flotaci užitečných minerálů byly realizovány tak, že v první fázi byly flotovány neužitečné složky suroviny (kaolinit, křemen). Následně proběhla flotace užitečných podílů.

Realizována byla následující schémata flotační úpravy:

Režim IV:

- * sběrač AERO 708 (1000 g^{-1}), pěnič Flotanol C-7 (80 g^{-1})
- * intenzivní promíchání a agitace se sběračem po dobu 10 minut
- * flotace silikátů a křemene po dobu 7 minut (silikátový koncentrát K1)
- * agitace komorového produktu s vodním sklem po dobu 5 minut
- * intenzivní promíchání suroviny a agitace se sběračem Flotinator SM-15 (1000 g^{-1})
- * flotace TiO_2 po dobu 7 minut (TiO_2 koncentrát K2)

Tabulka 41 *Výsledky nepřímé flotace v režimu IV*

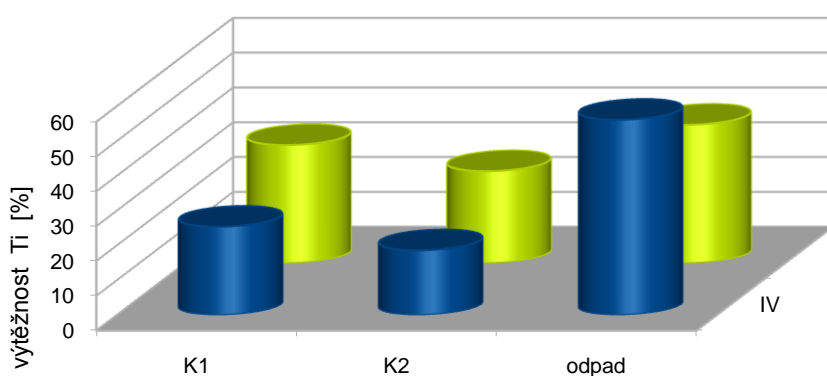
produkt	hmotnostní výnos [%]	obsah Fe [%]	obsah Ti [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
koncentrát K1	42,3	18,12	1,94	32,20	25,35
koncentrát K2	11,5	25,51	5,23	12,33	18,58
odpad	46,2	28,58	3,93	55,47	56,08
přívod	100,0	23,80	3,24	100,00	100,00

Režim V:

- × sběrač Flotisor FS-2 (1000 gt^{-1})
- × intenzivní promíchání a agitace se sběračem po dobu 10 minut
- × flotace silikátů a křemene po dobu 7 minut (silikátový koncentrát K1)
- × agitace komorového produktu s vodním sklem po dobu 5 minut
- × intenzivní promíchání suroviny, agitace se sběračem Flotisor V-2875 (1000 gl^{-1})
- × flotace TiO_2 po dobu 7 minut (TiO_2 koncentrát K2)

Tabulka 42 *Výsledky nepřímé flotace v režimu V*

produkt	hmotnostní výnos [%]	obsah Fe [%]	obsah Ti [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
koncentrát K1	56,2	19,32	2,02	46,89	33,89
koncentrát K2	12,7	26,85	6,96	14,73	26,38
odpad	31,1	28,58	4,28	38,38	39,73
přívod	100,0	23,16	3,35	100,00	100,00

Nepřímá flotace TiO_2 **Graf 17** : *Porovnání výtěžností Ti pro flotační režimy IV a V*

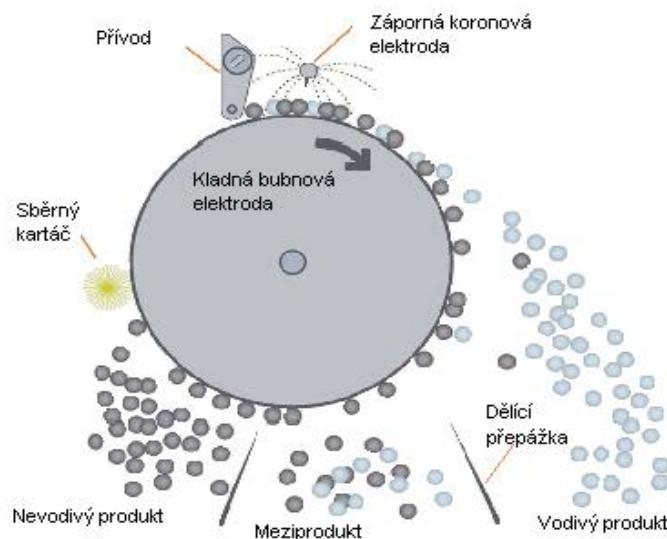
Dílčí závěr

Výsledky přímé (tabulky 38,39,40; graf 16) i obrácené flotace (tabulky 41 a 42; graf 17) naznačují, že žádný z použitých technologických postupů nepřinesl významné nabohacení ani jednoho z produktů minerálem titanu. V některých režimech sice došlo ke zvýšení obsahu titanu až na dvojnásobek původní hodnoty (režim V), z hlediska účinnosti tohoto separačního procesu není však toto navýšení významné, jelikož poměrně vysoká část užitečných minerálů přechází do zbývajících produktů flotačního procesu. Metoda flotačního rozdělování se tedy jeví pro separaci anatasu z těchto surovin také nevhodná.

5.2.3. Rozdružování v elektrostatickém poli

V nehomogenním elektrickém poli mezi plošnou nebo válcovou elektrodou a tenkou nebo hrotovou elektrodou, obvykle zápornou, vzniká při určitých podmínkách koronový výboj. Při výboji se ionizují vzduchové částice a proud záporných iontů se pohybuje směrem ke kladné uzemněné elektrodě. Koronový výboj se projevuje modravým světlem a šumem v bezprostředním okolí tenké koronové elektrody.

Záporné ionty při svém pohybu ke kladné válcové elektrodě nabíjejí minerální částice, na které se dostaly při vstupu do mezielektrodového prostoru. Jsou-li částice dobrými vodiči, velmi rychle odevzdají svůj náboj protielektrodě a vybijí se. Ihned poté se nabijí kladným nábojem a jsou odpuzovány z kladné bubnové elektrody. Naopak částice nevodivého materiálu se dielektricky polarizuje, na stranu koronové elektrody se orientuje opačnými náboji, kladnými, a směrem k bubnové elektrodě bude náboj záporný. Záporně nabitá částice se k bubnové elektrodě připoutá elektrostatickou silou.



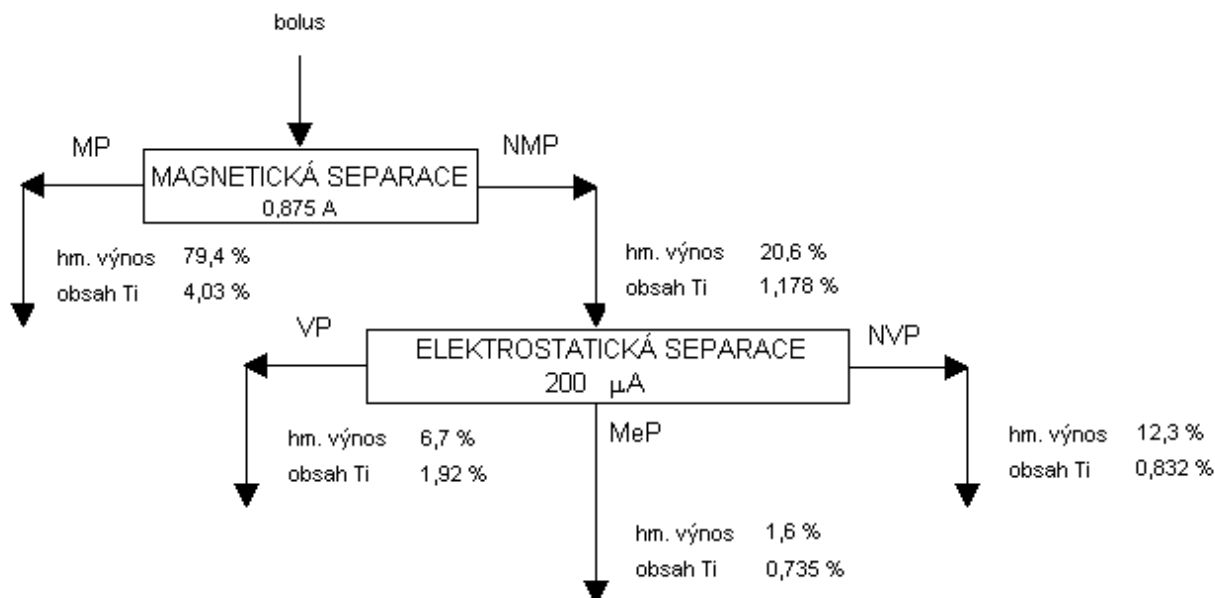
Obrázek 34 *Schéma koronového separátoru*

Rozdružování je také velmi náchylné na vlhkost přiváděného materiálu.

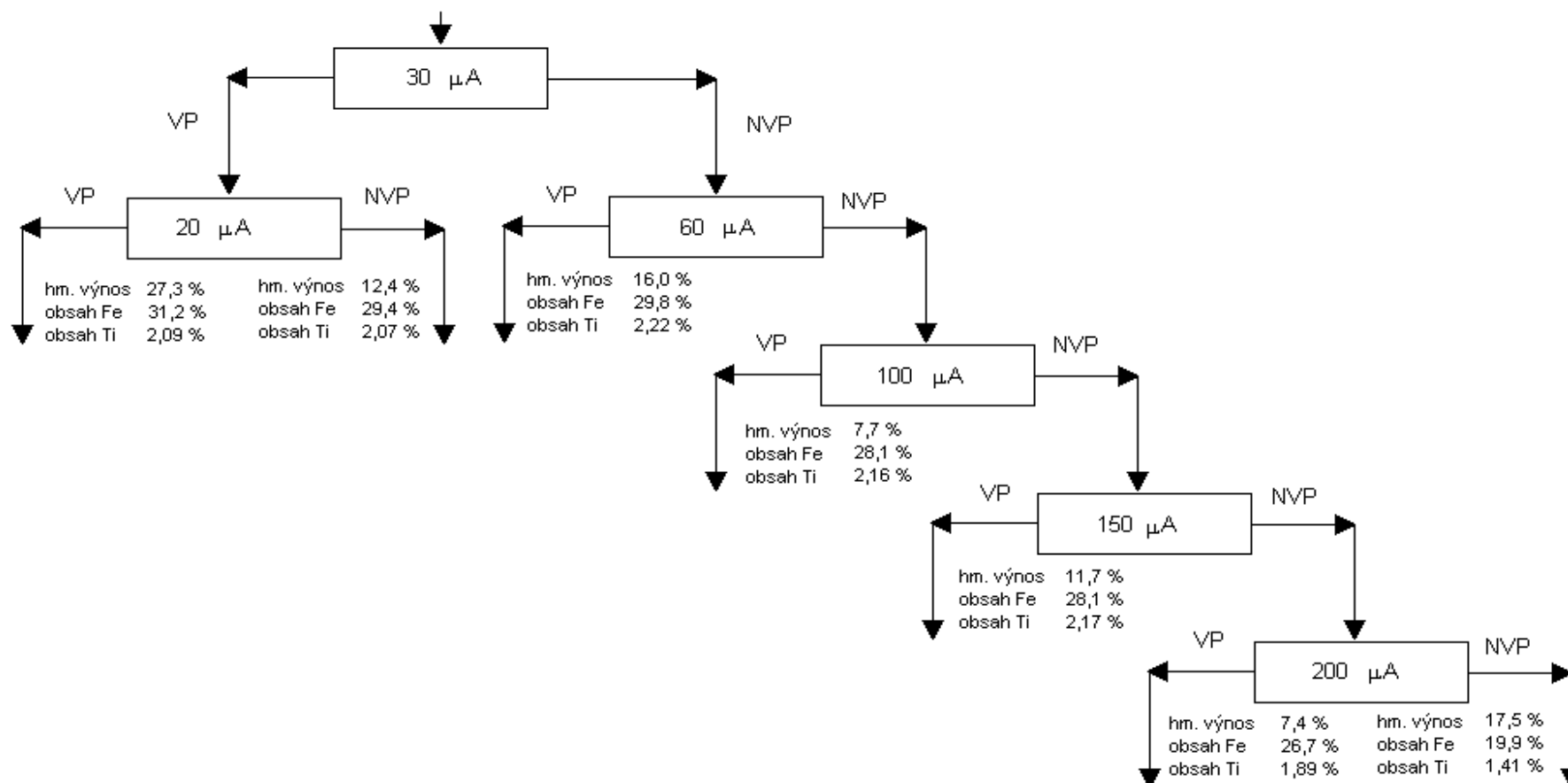
Laboratorní zkoušky elektrostatické separace

Základní experimenty pro rozduřování bolusové suroviny v elektrickém poli byly provedeny na elektrostatickém rozduřovači s koronovým výbojem, jehož schéma uvádí obrázek 34. Experimenty byly prováděny na fakultě BERG Technické univerzity v Košicích. Obrázek 38 zobrazuje laboratorní koronový separátor. V první fázi byly použity konstantní otáčky (20 ot.min^{-1}) a různé intenzity napájecího proudu. Schéma a výsledky primárních experimentů uvádí obrázek 36 a 37.

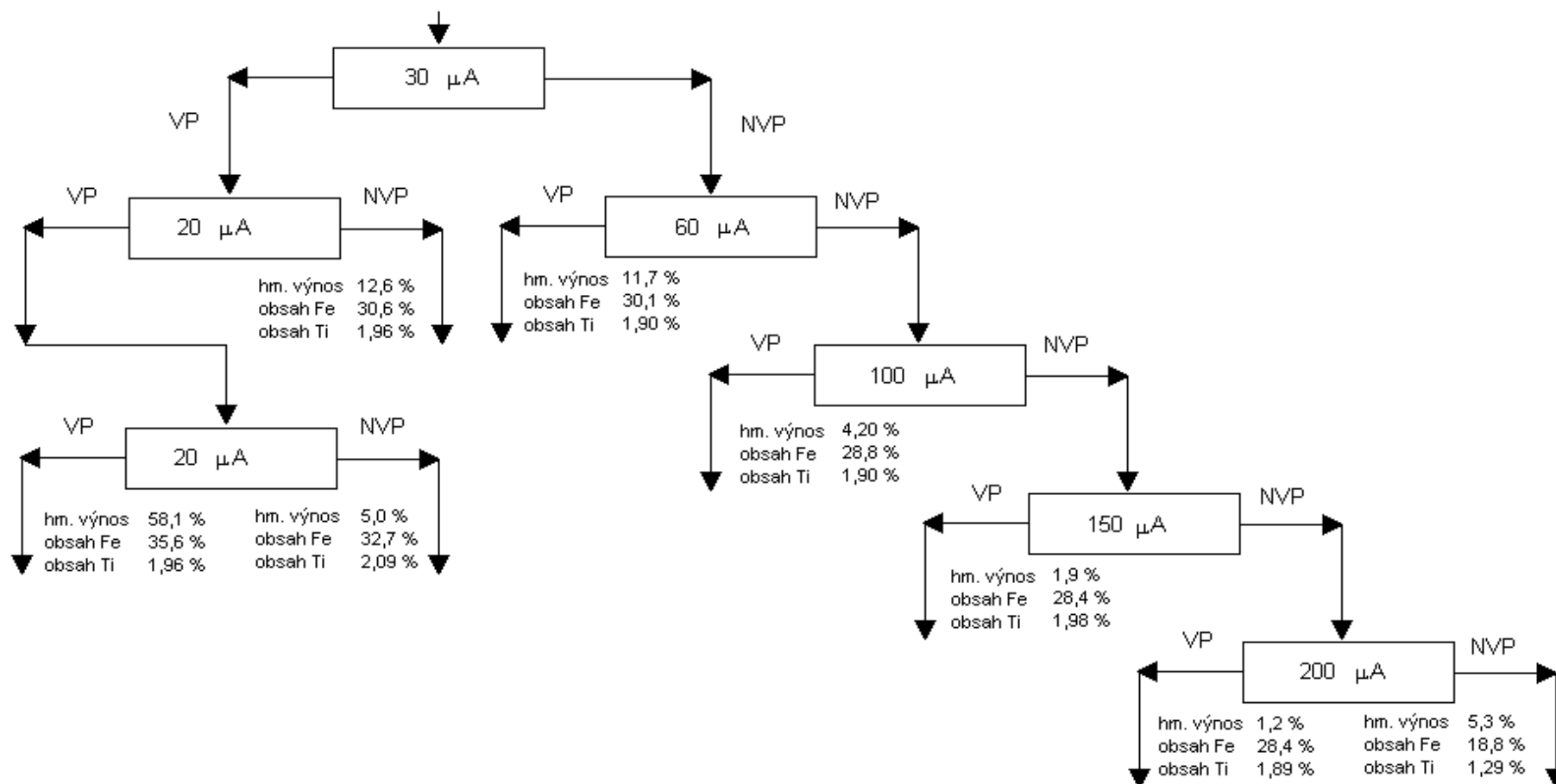
V souladu s předpokládaným postupem úpravy, uvedeném na obrázku 24, byly rovněž provedeny experimenty kombinovaného rozduřování v elektrickém a magnetickém poli, podle schématu na obrázku 35, kde jsou uvedeny také hmotnostní výnosy a obsahy titanu po separaci.



Obrázek 35 Schéma kombinované úpravy v magnetickém a elektrickém poli



Obrázek 36 Schéma rozdělování v koronovém výboji vzorku bolus



Obrázek 37 Schéma rozdělování v koronovém výboji vzorku bolus - písky

Další pokusy byly provedeny při různých otáčkách (60 - 200 ot.min⁻¹) a měnících se hodnotách napětí (10 - 29 kV). Výsledky jsou v tabulkách 43 až 45.

Tabulka 43 Vodivý produkt ze separace v koronovém výboji

Otáčky [ot/min.]	Napětí [kV]	Hmotnostní výnos [%]	Obsah Ti [%]	Obsah Fe [%]
60	29	57,56	2,58	26,65
	20	55,30	2,80	20,95
	10	51,90	2,52	27,90
130	29	62,06	2,37	22,75
	20	67,72	2,71	26,90
	10	54,00	2,59	26,25
200	29	72,57	2,58	25,30
	20	56,27	2,55	27,55
	10	68,71	2,66	25,30

Tabulka 44 Meziprodukt ze separace v koronovém výboji

Otáčky [ot/min.]	Napětí [kV]	Hmotnostní výnos [%]	Obsah Ti [%]	Obsah Fe [%]
60	29	3,98	2,89	22,85
	20	4,22	2,54	24,30
	10	5,36	2,52	24,70
130	29	4,24	2,54	26,55
	20	9,07	3,05	22,25
	10	15,70	2,66	24,40
200	29	4,12	2,76	25,15
	20	17,02	2,71	24,65
	10	11,80	3,24	20,60

Tabulka 45 Nevodivý produkt ze separace v koronovém výboji

Otáčky [ot/min.]	Napětí [kV]	Hmotnostní výnos [%]	Obsah Ti [%]	Obsah Fe [%]
60	29	38,45	3,42	18,50
	20	40,48	3,53	17,10
	10	42,74	3,69	18,30
130	29	33,70	3,76	17,55
	20	22,23	3,57	15,45
	10	30,31	3,81	16,45
200	29	23,32	4,45	17,00
	20	26,71	3,79	15,30
	10	19,50	4,33	16,50

**Obrázek 38** Laboratorní koronový separátor

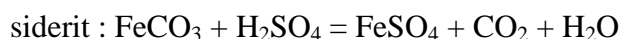
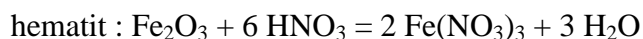
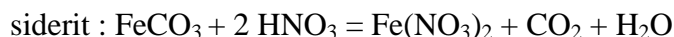
Dílčí závěr

Při ověřování možnosti nasazení elektrostatického rozdružování pro získání TiO_2 byla provedena řada experimentů. Vybraná schémata jsou uvedena na obrázcích 35, 36 a 37. Podobně jako při magnetickém rozdružování, jsou výsledky dosažené rozdružováním v elektrickém poli spíše nepříznivé. Titan přechází vcelku rovnoměrně do jednotlivých produktů rozdružování a ve výsledcích není patrný žádný efekt nabohacení produktů titanem. Výsledky nepřineslo ani kombinovaná úprava v magnetickém a následně elektrickém poli. Zdá se tedy, že ani elektrostatická separace není vhodnou metodou pro získání anatasu.

5.2.4. Chemická úprava

Vzhledem k výsledkům, dosaženým při předchozích experimentálních pracích, které neprokázaly možnost získání anatasu pomocí fyzikálních či fyzikálně-chemických úprav, byla v poslední fázi vyzkoušena možnost hydrometalurgického (chemického) zpracování hrubozrnného produktu ze separace bolusové suroviny na hydrocyklonu a magnetické separace. Práce byly založeny na odzkoušení postupu, který by umožnil odstranění (vyloužení) oxidů železa a tím nakoncentrování obsahu anatasu. Zkoušeny byly postupně metody loužení v kyselině chlorovodíkové, dusičné a sírové. Experimenty byly realizovány jednak na vzorcích písků bolusové suroviny, získaných hydraulickou separací, jednak na vzorcích z magnetického rozduřování.

Získání oxidu titaničitého z uvedeného materiálu loužením ve zředěných kyselinách je založeno na rozpuštění složek obsahujících železo podle následujících chemických reakcí:



Výsledná tuhá fáze by měla obsahovat jen složky obsahující Ti, křemen a kaolinit, naopak ve výluhu by mělo být nakoncentrováno železo.

Loužení ve zředěné kyselině dusičné

Definované množství vzorku materiálu (5g uvedené suroviny) bylo smícháno s 2M kyselinou dusičnou v poměru vzorku a roztoku kyseliny 1:10. Uvedený objem kyseliny je dostatečný, aby rozpustil podle výše uvedených chemických rovnic sloučeniny železa.

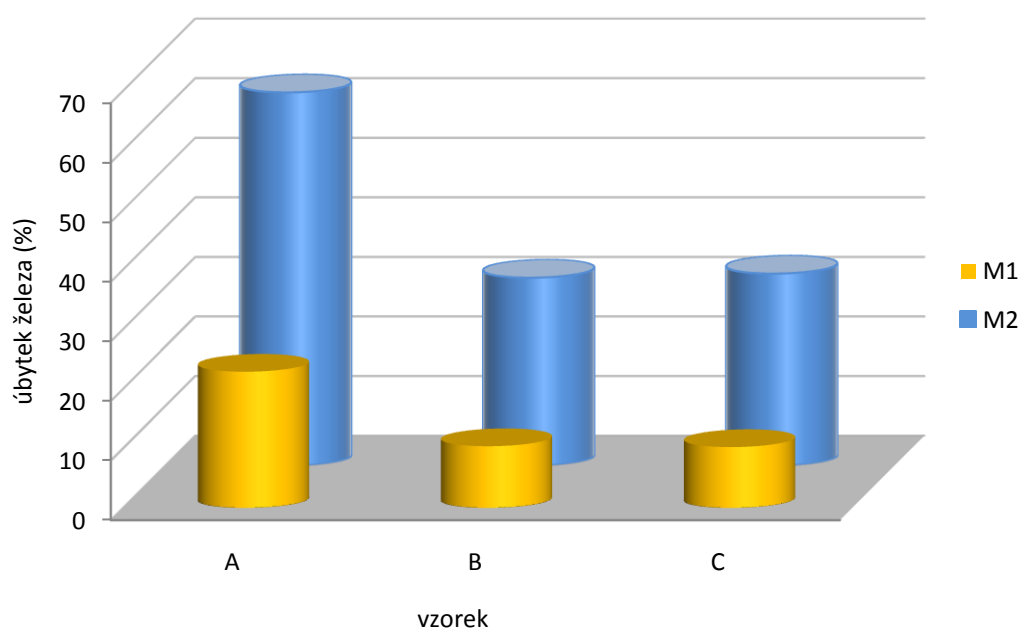
Suspenze byla zpracována dvěma postupy:

- * mícháno otáčením (rotačně) 6 hodin při laboratorní teplotě (označeno M1)
- * suspenze byla 3 hodiny udržována při teplotě 50°C (označeno M2)

Po ukončení časového intervalu byla pevná fáze oddělena filtrací. Filtrační koláč byl poté 3 krát promyt na filtru destilovanou vodou. Filtrát byl jímán do odměrné baňky. Vzorky byly odeslány do centra nanotechnologií, kde metodou ICP-AES byl stanoven obsah železa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 46 a grafu 18.

Tabulka 46 *Loužení v kyselině dusičné*

způsob loužení	vzorek	obsah Fe po loužení ve filtrátu [%]	obsah Fe před loužením [%]	úbytek Fe [%] R
M1 loužení za studena	A	6,68	29,2	22,86
	B	1,43	13,8	10,36
	C	1,8	17,6	10,21
M2 loužení při 50°C	A	18,3	29,2	62,66
	B	4,35	13,8	31,55
	C	5,67	17,6	32,24



Graf 18 Závislost úbytku železa na způsobu (podmínkách) loužení

Loužení v kyselině chlorovodíkové

Definované množství vzorku materiálu bylo smícháno v poměru 1 : 10 tuhé a kapalně fáze se dvěma zředěnými roztoky kyseliny chlorovodíkové rozdílné koncentrace:

- * roztokem 10 % kyseliny chlorovodíkové (označeno M3)
- * roztokem 20 % kyseliny chlorovodíkové (označeno M4)

Vzniklé suspenze byly za laboratorní teploty rotačně míchány po dobu 3 hodin. Po ukončení míchání byla pevná fáze oddělena filtrací. Filtrační koláč byl poté 3 krát promyt na filtru destilovanou vodou. Filtrát byl jímán do odměrné baňky.

V získaných roztocích byl metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou stanoven obsah Fe a Ti. Obsah Fe a Ti ve filtrátu byl přepočten na podíl Fe v tuhé fázi. Odstraněný podíl Fe z materiálu byl porovnán s původním obsahem Fe ve vzorku podle vztahu:

$$R = \frac{Fe (D)}{Fe (I)} \cdot 100 \text{ (\%)}$$

Fe (D) - obsah Fe ve filtrátu, odstraněný z materiálu loužením (hm. %)

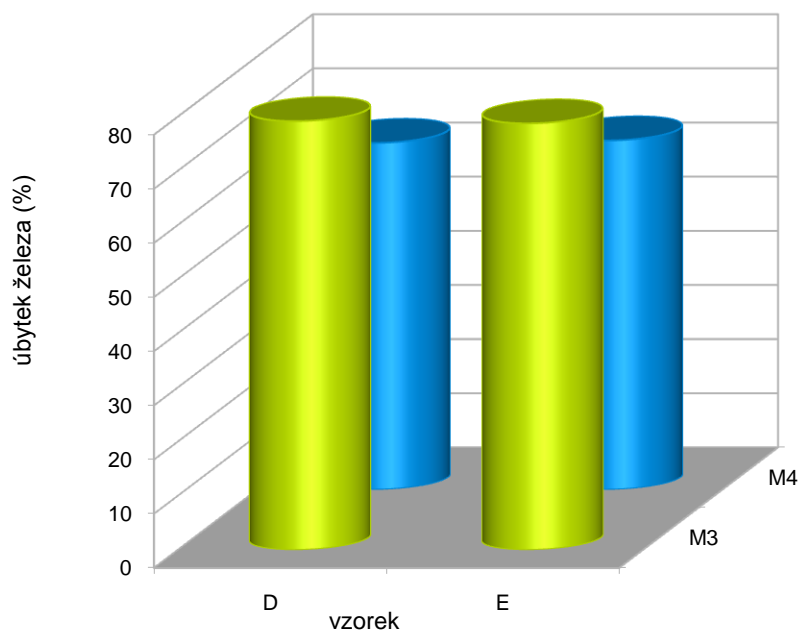
Fe (I) - obsah Fe v původním materiálu (hm. %)

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 47 a grafu 19.

Tabulka 47 *Loužení bolusu v kyselině chlorovodíkové*

způsob loužení	vzorek	obsah Fe po loužení ve filtrátu[%]	obsah Fe před loužením [%]	úbytek Fe [%] R
M3 10% HCl	D	20,9	26,4	79,17
	E	21,5	27,3	78,75
M4 20% HCl	D	16,9	26,4	64,02
	E	17,6	27,3	64,47

Titanu do výluhu přešlo maximálně 0,021 % při loužení 10 % HCl a 0,029 % při loužení 20 % HCl. Tyto hodnoty jsou zcela zanedbatelné.



Graf 19 Závislost úbytku železa na zvolené metodě loužení (koncentraci HCl)

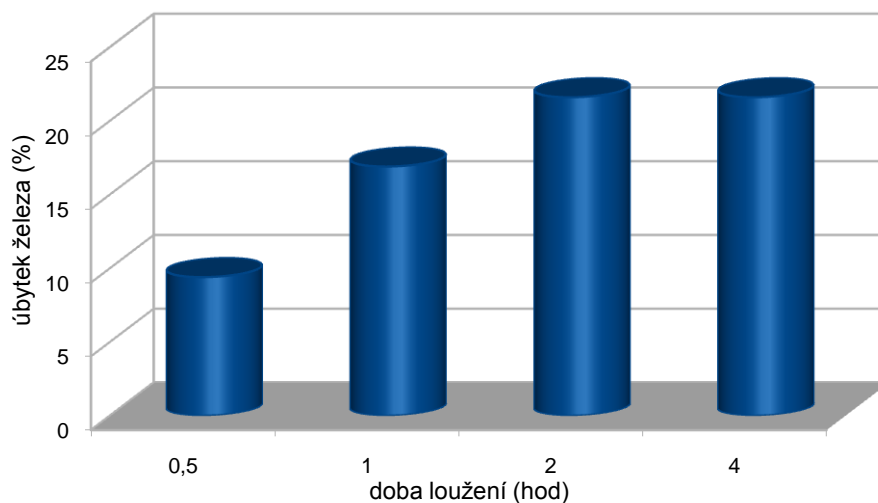
Loužení v kyselině sírové

Definované množství vzorku materiálu (50g suroviny bolus) bylo smícháno s 20 % kyselinou sírovou v poměru vzorku a roztoku kyseliny 1:10. Suspenze byla intenzivně promíchávána za laboratorní teploty po dobu 30 minut, přes 1, 2, až 4 hodiny. Po ukončení míchání byla pevná fáze oddělena filtrací. Filtrační koláč byl poté 3 krát promyt na filtru destilovanou vodou. Filtrát byl jímán do odměrné baňky.

Obsah Fe před loužením byl 25,5 %, obsah Ti 2,76 %. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 48 a grafu 20.

Tabulka 48 *Loužení bolusu v kyselině sírové*

doba míchání [hod.]	obsah Fe po loužení [%]	obsah Ti po loužení [%]	úbytek Fe [%] R
0,5	23,1	2,83	9,4
1	21,2	3,19	16,9
2	20,0	3,21	21,6
4	20,0	3,14	21,6



Graf 20 *Závislost úbytku železa na době loužení*

Dílčí závěr

Při loužení v kyselině dusičné byl obsah Ti ve filtrátu nižší než detekční limit stanovení uvedenou metodou (0,5 mg/l). Loužením ve 2M kyselině dusičné při 50°C se ze vzorku A vyloužilo maximálně 65 % obsahu železa, u ostatních vzorků však pouze do 33 %. V porovnání s loužením za studena je však úbytek až trojnásobný. Vzhledem k množství železa vylouženého ze vzorku A však tento vzorek můžeme použít pro další úpravu.

Loužením ve 20 % roztoku kyseliny chlorovodíkové se z obou vzorků vyloužilo více jak 75 % obsahu železa. V porovnání s podílem železa vylouženým v 10 % roztoku kyseliny chlorovodíkové lze usuzovat, že železo je vázáno v oxidických minerálech, které se lépe rozpouštějí v koncentrovanějším roztoku kyseliny. Ve srovnání s loužením v kyselině dusičné se rozpustilo také nepatrné množství titanu. Tyto ztráty však nepřevyšují ani 1 %. Z dosažených výsledků vyplývá, že louženec po loužení 20 % kyselinou chlorovodíkovou se také může dále použít pro následnou úpravu.

Loužením ve 20 % kyselině sírové bylo množství vylouženého železa minimální (maximálně 21,6 % po 4 hodinách loužení), je tedy pravděpodobné, že minerály železa zůstaly stále velmi jemně prorostlé s minerály titanu. Vzhledem k dosaženým výsledkům je vzorek pro další experimenty nevhodný.

5.2.5. Kombinovaná úprava

Na základě údajů uvedených v předchozích kapitolách byly realizovány dva experimenty, spočívající v kombinované fyzikální a chemické metodě úpravy bolusové suroviny.

- × loužení v 2M kyselině dusičné a následná elektrostatická separace
- × loužení ve 20 % kyselině chlorovodíkové a následná elektrostatické separace

Nejprve bylo použito loužení v 2M kyselině dusičné. Suspenze byla míchána 6 hodin za laboratorní teploty. Následovalo zfiltrování a 3 krát promytí filtračního koláče destilovanou vodou. Získaný louženec byl po vysušení podroben elektrostatickému rozdělování na separátoru s koronovým výbojem při konstantních otáčkách unášecí elektrody (100 ot/min) a proměnném napětí 10, 20 a 30 kV. Výsledky elektrostatické separace uvádí tabulky...

Vzhledem k malému množství vylouženého vzorku byl s každým jednotlivým vzorkem vykonán pouze jeden pokus při různém napětí. Výsledky experimentů kombinované úpravy s kyselinou dusičnou jsou uvedeny v tabulkách 49 až 52.

Tabulka 49 *Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné*

Vzorek	původní obsah Fe [%]	obsah Fe v louženci [%]	obsah Ti v louženci [%]
A	29,2	22,52	2,84
B	13,8	12,37	2,96
C	17,6	15,80	2,57

Tabulka 50 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek A při napětí 10 kV

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	29,4	2,95	93,49	94,52	90,71
nevodivý produkt	24,6	4,35	6,51	5,48	9,29
Σ	29,08	3,04	100,00	100,00	100,00

Tabulka 51 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek B při napětí 20 kV

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	29,1	2,95	83,62	83,82	78,56
nevodivý produkt	28,7	4,09	16,38	16,18	21,44
Σ	29,03	3,14	100,00	100,00	100,00

Tabulka 52 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek C při napětí 30 kV

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	26,9	3,22	82,20	81,23	77,16
nevodivý produkt	28,7	4,43	17,80	18,77	22,84
Σ	27,22	3,43	100,00	100,00	100,00

Druhým způsobem bylo loužení v 20 % kyselině chlorovodíkové. Vzorek byl nejprve loužen v kyselině chlorovodíkové za účelem odstranění Fe po dobu 5 hodin. Následovalo zfiltrování a 3 krát promytí filtračního koláče destilovanou vodou. Získaný louženec byl po vysušení podroben elektrostatickému rozdělování na separátoru s koronovým výbojem při konstantních otáčkách unášecí elektrody (20 ot/min) a intenzitě napájecího proudu 200 μ A. Výsledky loužení uvádí tabulka 53, výsledky elektrostatické separace uvádí tabulka 54 až 56. Experiment byl 3 krát opakován.

Tabulka 53 *Obsah železa po loužení v kyselině chlorovodíkové*

vzorek	původní obsah Fe [%]	obsah Fe ve výluhu [%]	výtěžnost Fe do výluhu [%]
D	26,39	19,07	72,26
E	27,36	19,69	71,97
F	26,83	19,95	74,36
Střední hodnota	26,86	19,57	72,86

Tabulka 54 *Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek D*

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	16,52	12,32	29,20	75,59	81,94
nevodivý produkt	2,20	1,12	70,80	24,41	18,06
Σ	6,38	6,38	100,00	100,00	100,00

Tabulka 55 *Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek E*

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	17,63	12,52	27,60	73,06	77,83
nevodivý produkt	2,48	1,36	72,40	26,94	22,17
Σ	6,66	4,44	100,00	100,00	100,00

Tabulka 56 *Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek F*

produkt	obsah Fe po separaci [%]	obsah Ti po separaci [%]	hmotnostní výnos [%]	výtěžnost Fe [%]	výtěžnost Ti [%]
vodivý produkt	15,96	12,03	31,9	79,06	83,96
nevodivý produkt	1,98	1,08	68,1	20,94	16,04
Σ	6,44	4,57	100,0	100,00	100,00

Dílčí závěr

Kombinovaná úprava bolusové suroviny pomocí loužení v kyselině chlorovodíkové s následnou úpravou loužence metodou elektrostatického rozdružování přinesla vcelku nadějnější výsledky, než všechny ostatní použité fyzikální nebo fyzikálně-chemické metody rozdružování. Loužení bolusové suroviny v kyselině chlorovodíkové znamená podstatné snížení obsahu železa a tím možné uvolnění jemnozrnných prorostlin minerálů železa a titanu. Následná separace v koronovém výboji pak znamenala výrazný přechod titanu do vodivého produktu a mnohonásobné zvýšení jeho obsahu ve vodivém produktu.

Kombinovaná úprava bolusové suroviny pomocí loužení v kyselině dusičné s následnou úpravou loužence metodou elektrostatického rozdružování nepřinesla významné zvýšení obsahu titanu ve vodivém produktu. Loužení zřejmě neodstranilo železo z prorostlin dostatečně.

5.3. Aplikační zkoušky Fe pigmentů

5.3.1. Použití pigmentu pro barvení betonu

Vzorky minerálních pigmentů, vyrobené hydraulickou úpravou suroviny byly dále sledovány z hlediska jejich aplikovatelnosti do betonů a malt. Zkoušky byly provedeny v certifikované zkušební laboratoři v Technickém a zkušebním ústavu stavebním Praha, na pobočce v Ostravě, na zkušebních tělesech podle příslušných normativních předpisů [1]:

- ČSN EN 12350-6 Zkoušení čerstvého betonu (část 6 – Objemová hmotnost)
- ČSN EN 12390-2 Zkoušení ztvrdlého betonu (část 2 – Výroba a ošetřování zkušebních těles pro zkoušky pevnosti)
- ČSN EN 12390-7 Zkoušení ztvrdlého betonu (část 7 – Objemová hmotnost ztvrdlého betonu)
- ČSN EN 12390-7 Zkoušení ztvrdlého betonu (část 8 – Hloubka průsaku tlakovou vodou)
- ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu (část 1 – Stanovení pevnosti)

Pigment byl rozplavován v záměsové vodě a takto vzniklá suspenze byla použita pro výrobu zkušebních směsí.

Experimenty byly provedeny na zkušebních tělesech ve tvaru krychlí o hraně 150 mm. Pro zkoušky probarvení betonu byly zhotoveny celkem 3 zkušební sady po 3 kusech krychlí (obrázky 41 a 42). Pro zkoušky byl použit beton třídy C 25/30 XC4, konzistence S2 a vodní součinitel $w/c = 0,50$. Zkušební tělesa byla probarvena minerálním pigmentem bolus a okr. První sada obsahovala 5 % hmotnosti bolusového pigmentu vztaženo na hmotnost cementu, druhá sada obsahovala 8 % hmotnosti bolusového pigmentu vztaženo na hmotnost cementu a třetí sada obsahovala 5 % hmotnosti okrového pigmentu vztaženo na hmotnost cementu.

Zkoušení malty bylo provedeno na trámečkách o rozměrech 40 x 40 x 160 mm (obrázky 39 a 40). Pro zkoušky probarvení malty byly zhotoveny rovněž 3 zkušební sady po 3 kusech trámečků. První sada obsahovala 5 % hmotnosti bolusového pigmentu vztaženo na hmotnost cementu, druhá sada obsahovala 8 % hmotnosti bolusového

pigmentu vztaženo na hmotnost cementu a třetí sada obsahovala 10 % hmotnosti bolusového pigmentu vztaženo na hmotnost cementu. U všech zkušebních záměsí byla provedena pevnost v tahu za ohybu. Na krychlích byla stanovena objemová hmotnost čerstvého betonu a zatvrdlého betonu. Dále byla provedena zkouška vodotěsnosti.

Všechna zkušební tělesa byla uložena po předepsanou dobu 28 dní v laboratorním prostředí.



Obrázek 39 *Cementová malta barvená 8% bolusu*



Obrázek 40 *Cementová malta barvená 8% okru*



Obrázek 41 *Betonové trámečky barvené bolusem*



Obrázek 42 *Betonové trámečky barvené okrem*

Dílčí závěr

Probarvení betonu a malty bylo provedeno s pigmentem BOLUS (fialová barva) a OKR (okrová barva). Probarvení jak betonu, tak i malty je s pigmentem BOLUS výraznější a rozdílnost mezi 5 % a 8 % dávkou tohoto pigmentu je nepatrná a intenzita barvy po celém průřezu zkoušeného tělesa je rovnoměrná. Probarvení betonu a malty s pigmentem OKR je velmi slabé a téměř zaniká, což je zapříčiněno použitím šedého cementu a tmavého kameniva. Dobrého probarvení betonu či malty je možno docílit použitím bílého cementu a světlého (nejlépe praného) kameniva s vyloučením frakce do 0,01 mm a omezením frakce do 1 mm na 20 %. Použitím šedého cementu se získávají barvy tmavšího odstínu.

Vzhledem k tomu, že příměsi mají mít minimální vliv na pevnost betonu či malty, na jejich dobu tuhnutí a tvrdnutí, případně další vlastnosti, byla za tímto účelem provedena zkouška pevnosti v tahu za ohybu stanovena na zkušebních trámečcích. Z ní lze konstatovat, že pigment nemá vliv na výsledné hodnoty pevnosti, které odpovídají tolerancím pro použitý cement. U betonu byla zkouška vodotěsnosti stanovena na zkušebních krychlích. Podle výsledků je možno tvrdit, že pigment neovlivňuje vodotěsnost betonu. U navržené třídy betonu se stupněm vlivu prostředí XC4 musí být průsak tlakové vody při zkoušce dle ČSN EN 12390-8 maximálně 50 mm.

5.3.2. Použití pigmentu pro barvení plastických hmot

Anorganické pigmenty bolus a okru z ložiska Hořenec byly provozně odzkoušeny ve výrobním závodě firmy REGRA PLAST s.r.o. Obora u Loun k výrobě plastové střešní krytiny (imitace břidlicové střešní tašky) EUREKO. Během zkoušek byl běžně používaný barvicí přípravek fy. GABRIEL - CHEMIE BOHEMIA, s.r.o. (barvicí polypropylenový koncentrát Matrix) nahrazen jemným produktem hydrocyklonové úpravy bolusu a okru ve vysušeném stavu. Množství dávkovaného pigmentu činilo 4 % hmotnosti polymerní hmoty.

Pro výrobu střešní krytiny byl použit čistý polypropylenový regenerulát - vlastní výrobek fy REGRA PLAST. Technologie výroby spočívala v intenzivním promísení polypropylenu s minerálním pigmentem. Takto vzniklá směs byla homogenizována a plastifikována ve šnekovém vytlačovacím stroji (extruderu). Homogenizovaná a plastifikovaná směs byla po zahřátí na zahřívacím pásu na 240°C, vytlačována do příslušné formy vstřikovacím lisem a poté chlazená.

Vyrobené střešní tašky s přídavkem 4 % bolusu a 4 % okru zobrazeny na obrázcích 43 a 44.



Obrázek 43 Střešní krytina barvená 4 % bolusu



Obrázek 44 *Střešní krytina barvená 4 % okru*

6. ZÁVĚR

Bolusová a okrová surovina byla podrobena řadě experimentů zaměřených jak na získání minerálních pigmentů s optimální velikostí zrna velikosti 10 μm hydraulickou úpravou, tak na využití produktů z této úpravy. Odpady z hydraulické úpravy prošly řadou experimentů zaměřených zejména na získání produktu s vysokým obsahem anatasu. Tyto experimenty byly zaměřeny na fyzikální a fyzikálně-chemické metody úpravy, které se nabízely vzhledem k vlastnostem materiálů. Byly také odzkoušeny chemické metody úpravy. Vyrobené pigmenty byly následně odzkoušeny pro výrobu stavebních hmot.

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že:

- Při hydraulické úpravě se vyšších výtěžností sledovaných zrnitostních tříd do užitkového produktu (přepadu) dosáhne zejména při použití výtokové trysky nejmenšího průměru (4 mm). Při použití největší výtokové trysky (11 mm) je naopak výtěžnost velmi nízká a hydrocyklon špatně dělí zrna.
- Přírodní minerální pigment (jemnozrnný produkt z hydraulické úpravy) byl odzkoušen pro další použití při výrobě stavebních hmot (barven betonu a malty) a barvení plastických hmot (výroba střešní krytiny). Zkoušky byly provedeny jak z hlediska vlivu přírodních minerálních pigmentů na vlastnosti vyrobených hmot, tak z hlediska jejich možné aplikace. Provedené zkoušky prokázaly vhodnost přírodního železitého pigmentu pro použití ve stavebnictví, protože neovlivňuje žádným způsobem základní vlastnosti vyrobených stavebních hmot.
- Pro získání anatasového koncentráту nepřinesla žádná ze samostatně použitých fyzikálních a fyzikálně-chemických metod rozdělování očekávané výsledky.
- Chemickým zpracováním suroviny lze dosáhnout odstranění velké části přítomného železa. Následnou elektrostatickou separací suroviny (vyrobené loužením materiálu v kyselině chlorovodíkové) v koronovém výboji lze vyrobit koncentrát se zvýšeným obsahem titanu. Tento obsah titanu však nedosahuje takových hodnot, aby byl proces ekonomicky rentabilní.

7. Seznam použité literatury

- [1] BOTULA, J. a kol.; *Výzkum možností získávání oxidů titanu z minerálních surovin a odpadů po jejich těžbě a úpravě*; závěrečná zpráva projektu GAČR č. 105/06/0507; prosinec 2008
- [2] BOTULA J., RUCKÝ P., NOVÁČEK J.; *Hydrocyklonová úprava jílu vulkanicko-detritického souvrství SHP pro přípravu přírodních minerálních pigmentů*, In současnost a perspektiva těžby a úpravy nerudných surovin III., 6-7. duben 2005, Ostrava, ISBN 80-248-0826-9
- [3] BOTULA J., RUCKÝ P., NOVÁČEK J., KECIR M.; *Přírodní minerální pigmenty severočeské hnědouhelné pánve*, In „ODPADY 2003“, Spišská Nová Ves, 2003, ISBN 80-96821-3-1
- [4] BOTULA J., RUCKÝ P., NOVÁČEK J., ŘEPKA V., KECIR M.; *Aplikace hydrocyklonů pro přípravu přírodních minerálních pigmentů z potencionálních odpadů po těžbě hnědého uhlí*; in ODPADY 2005; Spišská Nová Ves
- [5] BOTULA J., RUCKÝ P., ŘEPKA V.; *Jíly vulkanicko-detritického souvrství severočeské hnědouhelné pánve jako suroviny pro přípravu přírodních minerálních pigmentů*, In „Acta Montanistica Slovaca“, 10. ročník, 2005, mimořádné číslo, str. 141-144
- [6] BOTULA J., RUCKÝ P., ŘEPKA V., TICHÁNEK F.; *Možnosti získávání minerálů Ti z technologických odpadů po přípravě přírodních minerálních pigmentů*, In „ODPADY 2006“, Spišská Nová Ves, 9-10 listopad 2006, ISBN 80-968214-6-6
- [7] BUXBAUM G.; *Industrial inorganic pigments*; WILEY – VCH; Second, completely revised edition; Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto; 1998; ISBN 3-527-28878-3
- [8] CUI Z., LUI Q., ESFELL T. H.; *Magnetic properties of ilmenite, hematite, and oilsand minerals after roasting*; in Mineral Engineering 15; Pergamon; 2002; p. 1121 – 1129; ISSN 0892-6875
- [9] DINTER O.; *Hydrocyklony a jejich použití*; SNTL; Praha; 1963; 96 s.
- [10] GREENWOOD N.N., EARNSHAW A.; *Chemie prvků*; Informatorium; Praha; 1993; 793 s.; ISBN 80-85427-38-9
- [11] KOZÁK J., CAGAŠ Z.; *Hodnocení upravitelnosti a způsobů úpravy nerostných surovin*; SNTL/SVTL; Praha; 1965; 295 s.

- [12] MACŮREK V.; *Hořenec – ložisko červeného pigment* In Zpravodaj Hnědé uhlí; 15. ročník; 2009; číslo 1; ISSN 1213 – 1660
- [13] NOVOTNÁ K., BOTULA J.; *Doprovodné suroviny severočeské hnědouhelné pánve a možnosti jejich využití jako minerálních pigmentů* In Těžba a úprava surovin I – doprovodné suroviny; 10.4.2008, VŠB-TU Ostrava, ISBN 978-80-248-1936-5
- [14] POTTER M. J.; *Iron oxide pigments USGS 2007 Minerals yearbook* [online]. Aktualizováno 21.3.2008. [cit. 2009-03-16]. Dostupné na WWW: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_oxide/myb1_2007_feoxi.pdf>
- [15] RUCKÝ a kol.; *Výzkum možností využití zdrojů surovin severočeské hnědouhelné pánve pro výrobu přírodních minerálních pigmentů; Závěrečná zpráva projektu GAČR č. 105/03/O698*; prosinec 2005
- [16] ŠIMŮNKOVÁ E., BAYEROVÁ T.; *Pigmenty*; STOP; Praha; 1999; 127 s.; ISBN 80-902668-1-9
- [17] ŠIMŮNKOVÁ E., KARHAN J.; *Pigmenty, barviva a metody jejich identifikace*; Vysoká škola chemicko-technologická; Praha; 1993; 113 s.; ISBN 80-7080-198-8
- [18] ŠPALDON F.; *Úprava nerastných surovin*; Alfa; Bratislava; 1986; 480 s
- [19] VIDLÁŘ J., RŮŽIČKOVÁ Z., SRB J.; *Úprava druhotných surovin*; Vysoká škola báňská; Ostrava; 1985; 302 s.

Materiály dostupné na www:

- [20] *Anatas* [online]. Aktualizováno 16.10.2008. [cit. 2009-03-17]. Dostupné na WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Anatas>>
- [21] *Beton - surovina, výroba, vlastnosti* [online]. Aktualizováno 21.1.2009. [cit. 2009-02-16]. Dostupné na WWW: <<http://www.heidelbergcement.cz/RMC/index.php>>
- [22] *Česká geologická služba* [online]. Aktualizováno 28.3.2009. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <<http://geology.cz/extranet>>
- [23] *Flotace* [online]. Aktualizováno 24.3.2008. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/210944/flotation>>
- [24] *Hydrocyklon I* [online]. Aktualizováno 18.2.2004. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <<http://www.pzgo.ru/en/images/cyclon.gif>>
- [25] *Hydrocyklon II* [online]. Aktualizováno 26.3.2009. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <<http://commons.wikipedia.org/wiki/File:Hydrocyclone.png>>
- [26] *Magnetický separátor* [online]. Aktualizováno 20.3.2008. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW : <<http://sns.chonbuk.ac.kr/manufacturing/casting-24.htm>>
- [27] *Minerální pigmenty a barviva* [online]. Aktualizováno 29.1.2008. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW : <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html#Hitorie>
- [28] *Rutil* [online]. Aktualizováno 21.3.2008. [cit. 2009-03-16]. Dostupné na WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Rutil>>
- [29] *Titan* [online]. Aktualizováno 30.1.2009. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_rud.html#TITAN>
- [30] *Železo* [online]. Aktualizováno 30.1.2009. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_rud.html#ŽELEZO>
- [31] *Železo – minerály* [online]. Aktualizováno 28.4.2009. [cit. 2009-04-16]. Dostupné na WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%BDelezo>>

8. Seznam vlastních publikací

NOVOTNÁ K.; *Possibilities of Recovering Titanium Mineral from Mineral Pigment Bolus by Magnetic and Electrostatic Separation*. In GeoScience Engeneering; 2009; Volume LV; Issue No.1; ISSN 1802-5420

NOVOTNÁ K.; *Elektrostatická separace jako možnost pro získávání mineralů titanu z minerálního pigmentu bolus*; In Těžba a úprava surovin II – doprovodné suroviny; 10.2.2009, VŠB-TU Ostrava, (v tisku)

NOVOTNÁ K., BOTULA J.; *Doprovodné suroviny severočeské hnědouhelné pánve a možnosti jejich využití jako minerálních pigmentů* In Těžba a úprava surovin I – doprovodné suroviny; 10.4.2008, VŠB-TU Ostrava, ISBN 978-80-248-1936-5

BOTULA J., NOVOTNÁ K., RUCKÝ P.; *Obtaining natural mineral Fe and Ti pigments from raw materials*. In : „XXIV International Mineral Processing Congress“, 24.-28. září 2008, pp.2060-2066, ISBN 978-7-03-022711-9, Peking, Čína

BOTULA, J. a kol. *Výzkum možností získávání oxidů titanu z minerálních surovin a odpadů po jejich těžbě a úpravě. Závěrečná zpráva projektu GAČR č. 105/06/0507*, Ostrava, 2008.

9. Seznam obrázků a grafů

Obrázek 1 <i>Vznik barvy odražením specifických vlnových délek světla [27]</i>	4
Obrázek 2 <i>Rozdělení pigmentů podle původu</i>	5
Obrázek 3 <i>Siderit [31]</i>	10
Obrázek 4 <i>Hematit [31]</i>	11
Obrázek 5 <i>Ilmenit [31]</i>	11
Obrázek 6 <i>Goethit [31]</i>	11
Obrázek 7 <i>Bolus</i>	14
Obrázek 8 <i>Červená forma okru</i>	15
Obrázek 9 <i>Hnědá forma okru</i>	16
Obrázek 10 <i>Žlutá forma okru</i>	16
Obrázek 11 <i>Anatas [20]</i>	18
Obrázek 12 <i>Rutil [28]</i>	18
Obrázek 13 <i>Ilmenit [31]</i>	18
Obrázek 14 <i>Titanová běloba</i>	21
Obrázek 15 <i>Geologický řez střezovským hřbetem [15]</i>	25
Obrázek 16 <i>Výchoz suroviny v oblasti obce Hořenec – bolus</i>	27
Obrázek 17 <i>Výchoz suroviny u obce Hořenec - okr</i>	27
Obrázek 18 <i>Přehledná geologická mapa oblasti střezovského hřbetu 1:50 000 [22]</i>	29
Obrázek 19 <i>Vrt bolusové suroviny</i>	30
Obrázek 20 <i>Vrt okrové suroviny</i>	31
Obrázek 21 <i>Blokové technologické schéma hydrocyklonové úpravy</i>	37
Obrázek 22 <i>Technologické schéma první možnosti rozduřování</i>	39
Obrázek 23 <i>Technologické schéma druhé možnosti rozduřování</i>	39
Obrázek 24 <i>Ideové schéma technologie přípravy</i>	41
Obrázek 25 <i>Schéma hydrocyklonu [24]</i>	43
Obrázek 26 <i>Rozměrové parametry hydrocyklonu [25]</i>	44
Obrázek 27 <i>Použitý laboratorní hydrocyklon</i>	48
Obrázek 28 <i>Schéma magnetického rozduřování [26]</i>	84
Obrázek 29 <i>Laboratorní magnetický separátor UVR</i>	86
Obrázek 30 <i>Schematické znázornění rozduřovače JONES</i>	87
Obrázek 31 <i>Kazeta magnetického separátoru vyložená rýhovanými deskami</i>	87
Obrázek 32 <i>Rýhované desky separátoru JONES</i>	88
Obrázek 33 <i>Schéma flotační úpravy [23]</i>	91
Obrázek 34 <i>Schéma koronového separátoru</i>	99
Obrázek 35 <i>Schéma kombinované úpravy v magnetickém a elektrickém poli</i>	100
Obrázek 36 <i>Schéma rozduřování v koronovém výboji vzorku bolus</i>	101
Obrázek 37 <i>Schéma rozduřování v koronovém výboji vzorku bolus - písky</i>	102
Obrázek 38 <i>Laboratorní koronový separátor</i>	104

Obrázek 39 <i>Cementová malta barvená 8% bolusu</i>	119
Obrázek 40 <i>Cementová malta barvená 8% okru</i>	119
Obrázek 41 <i>Betonové trámečky barvené bolusem</i>	120
Obrázek 42 <i>Betonové trámečky barvené okrem</i>	120
Obrázek 43 <i>Střešní krytina barvená 4 % bolusu</i>	122
Obrázek 44 <i>Střešní krytina barvená 4 % okru</i>	123

Graf 1 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=4$ mm – bolus.....	51
Graf 2 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=8$ mm – bolus.....	53
Graf 3 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=12$ mm, $d_3=11$ mm – bolus.....	55
Graf 4 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=4$ mm – bolus.....	57
Graf 5 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=8$ mm – bolus.....	59
Graf 6 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=11$ mm – bolus.....	61
Graf 7 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm - bolus	63
Graf 8 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=8$ mm - bolus	65
Graf 9 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=11$ mm – bolus.....	67
Graf 10 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=4$ mm-okr.....	69
Graf 11 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=8$ mm-okr.....	71
Graf 12 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=11$ mm-okr.....	73
Graf 13 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm-okr.....	75
Graf 14 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=8$ mm-okr.....	77
Graf 15 Stanovení dělicí velikosti zrna a chybných výnosů (Steinmetzerův diagram) pro parametry $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=11$ mm-okr.....	79
Graf 16 Porovnání výtěžností Ti pro flotační režimy I, II a III.....	95
Graf 17 : Porovnání výtěžností Ti pro flotační režimy IV a V.....	97
Graf 18 Závislost úbytku železa na způsobu (podmínkách) loužení.....	108
Graf 19 Závislost úbytku železa na zvolené metodě loužení (koncentraci HCl).....	110
Graf 20 Závislost úbytku železa na době loužení.....	111

10. Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled produkce přírodních železitých minerálních pigmentů v letech 2002 – 2007 (v tunách) [14]	7
Tabulka 2 Přehled produkce TiO_2 ve formě ilmenitu v letech 2002 – 2006 (v tunách) [14]	8
Tabulka 3 Přehled produkce TiO_2 ve formě rutilu v letech 2002 – 2006 (v tunách) [14] ..	8
Tabulka 4 Přehled přírodních minerálních pigmentů [13]	9
Tabulka 5 Původ a typy železných rud [30]	12
Tabulka 6 Původ a typy titanových rud [29]	19
Tabulka 7 Granulometrické složení vzorku bolus	34
Tabulka 8 Granulometrické složení vzorku okr	34
Tabulka 9 Mineralogické složení vzorku bolus a okr	34
Tabulka 10 Fyzikální vlastnosti vybraných minerálů	35
Tabulka 11 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 12 \text{ mm}$	49
Tabulka 12 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 16 \text{ mm}$	49
Tabulka 13 Klasifikace na hydrocyklonu s parametry $d_1 = 13 \text{ mm}$ a $d_2 = 20 \text{ mm}$	49
Tabulka 14 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=12 \text{ mm}$, $d_3=4 \text{ mm}$ - bolus	50
Tabulka 15 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=12 \text{ mm}$, $d_3=8 \text{ mm}$ - bolus	52
Tabulka 16 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=12 \text{ mm}$, $d_3=11 \text{ mm}$ - bolus	54
Tabulka 17 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=16 \text{ mm}$, $d_3=4 \text{ mm}$ - bolus	56
Tabulka 18 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=16 \text{ mm}$, $d_3=8 \text{ mm}$ - bolus	58
Tabulka 19 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=16 \text{ mm}$, $d_3=11 \text{ mm}$ - bolus	60
Tabulka 20 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=20 \text{ mm}$, $d_3=4 \text{ mm}$ - bolus	62
Tabulka 21 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=20 \text{ mm}$, $d_3=8 \text{ mm}$ - bolus	64
Tabulka 22 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=20 \text{ mm}$, $d_3=11 \text{ mm}$ - bolus	66
Tabulka 23 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=16 \text{ mm}$, $d_3=4 \text{ mm}$ - okr	68
Tabulka 24 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13 \text{ mm}$, $d_2=16 \text{ mm}$, $d_3=8 \text{ mm}$ - okr	70

Tabulka 25 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=16$ mm, $d_3=11$ mm-okr	72
Tabulka 26 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=4$ mm - okr	74
Tabulka 27 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=8$ mm - okr	76
Tabulka 28 Zrnitostní složení produktů z klasifikace na hydrocyklonu při parametrech $d_1=13$ mm, $d_2=20$ mm, $d_3=11$ mm - okr	78
Tabulka 29 Výtěžnost zrna pod $30\ \mu\text{m}$ při separaci na hydrocyklonu – vzorek bolus	80
Tabulka 30 Výtěžnost zrna pod $30\ \mu\text{m}$ při separaci na hydrocyklonu – vzorek okr	81
Tabulka 31 Chemická analýza produktů separace na hydrocyklonu.....	82
Tabulka 32 Frakční magnetické rozdělování vzorku okr	85
Tabulka 33 Frakční magnetické rozdělování vzorku bolus	85
Tabulka 34 Magnetizační pražení	86
Tabulka 35 Magnetická separace po předchozím pražení.....	87
Tabulka 36 Magnetické rozdělování na mokré cestě vzorku bolus mletý	88
Tabulka 37 Magnetické rozdělování na mokré cestě vzorku bolus pisky	89
Tabulka 38 Výsledky přímé flotace TiO_2 v režimu I	93
Tabulka 39 Výsledky přímé flotace TiO_2 v režimu II	94
Tabulka 40 Výsledky přímé flotace TiO_2 v režimu III	94
Tabulka 41 Výsledky nepřímé flotace v režimu IV	96
Tabulka 42 Výsledky nepřímé flotace v režimu V	97
Tabulka 43 Vodivý produkt ze separace v koronovém výboji	103
Tabulka 44 Meziprodukt ze separace v koronovém výboji	103
Tabulka 45 Nevodivý produkt ze separace v koronovém výboji	104
Tabulka 46 Loužení v kyselině dusičné	107
Tabulka 47 Loužení bolusu v kyselině chlorovodíkové	109
Tabulka 48 Loužení bolusu v kyselině sírové	111
Tabulka 49 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné.....	113
Tabulka 50 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek A při napětí 10 kV	114
Tabulka 51 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek B při napětí 20 kV	114
Tabulka 52 Elektrostatická separace po loužení v kyselině dusičné vzorek C při napětí 30 kV.....	114
Tabulka 53 Obsah železa po loužení v kyselině chlorovodíkové.....	115
Tabulka 54 Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek D ..	116
Tabulka 55 Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek E ..	116
Tabulka 56 Elektrostatická separace po loužení v kyselině chlorovodíkové vzorek F ..	116